

# **COURS CHIMIE GENERALE**

[Sigmakutub.blogspot.com](http://Sigmakutub.blogspot.com)

## •Atomistique et Liaison Chimique :

I- Caractéristique de l'atome.

II- Les modèles classique de l'atome.

III- Notion de la mécanique quantique ondulatoire.

IV- La classification périodique des éléments.

V- La liaison chimique.

VI- Les molécules polyatomiques.

## •Chimie en Solution

I- Généralités: solutions, solutés, auto-ionisation de l'eau.

II- Réactions et Equilibres Chimiques

- Équilibres acido-basiques ;
- Réactions d'oxydoréduction ;
- Réactions de Complexation ;
- Solubilité et réactions de précipitation ;

III- Thermochimie

IV- Cinétique chimique.

- Concept de mole et équation chimique ;
  - Structure de l'atome, masse atomique, isotopes, ...;
  - Modèle de Bohr, niveaux d'énergie, nombres quantiques, règles de remplissage des couches électroniques ; modèle de Lewis ;
  - Familles d'éléments, construction de la classification périodique des éléments ;
  - Énergie d'ionisation, électroaffinité, électronégativité, rayons ioniques, .... ;
  - Modèle ondulatoire de l'atome, orbitales atomiques;
  - Liaison chimique : nature et propriétés, liaison covalente, ionique, métallique et liaisons faibles ;

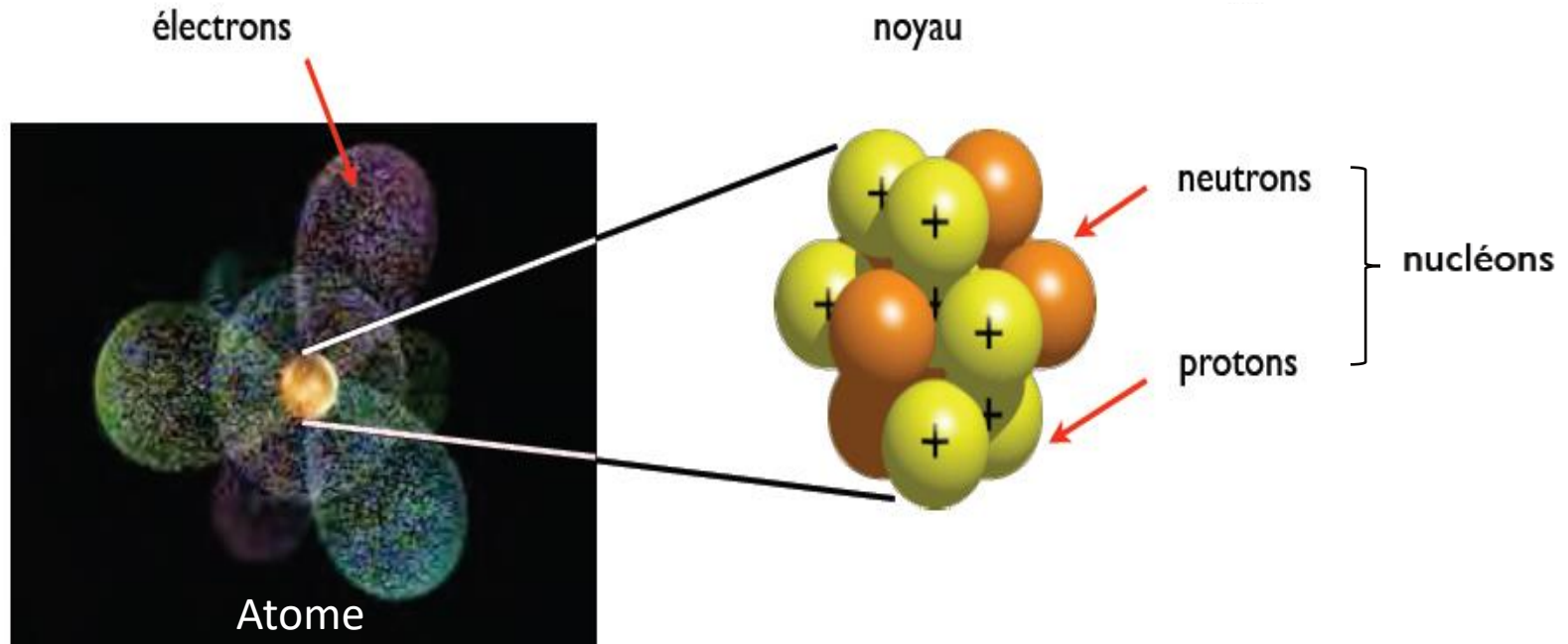
# I- CARACTÉRISTIQUE DE L'ATOME

La matière est formée à partir de particules élémentaire : les atomes. Il y'a 105 espèces d'atomes connues jusqu'ici. Elles diffèrent par leurs structures électroniques et par leurs masses. On dira qu'il y'a 105 éléments.

## I-1. Structure de l'atome

L'atome est une entité de matière infiniment petite, il est constitué d'un noyau et d'électrons.

Le noyau où est concentrée la masse de l'atome est constitué de nucléons (protons et neutrons).



## I-2. Caractéristique de l'atome, l'électron, proton et neutron

-La masse de l'atome est de:  $10^{-26}$  Kg et son rayon est de l'ordre de  $10^{-10}$  m ( $1\text{\AA}$ ).

-**Les électrons** sont des particules de charge négative ( $-e=1,60218.10^{-19}$  C) et de masse de l'ordre  $m_e=9,110.10^{-31}$  Kg.

-**Les protons** sont des particules de charge positive ( $+e=1,60218.10^{-19}$  C) et de masse  $m_p=1,6726.10^{-27}$  Kg.

-**Les neutrons** sont des particules électriquement neutres; leur masse est de l'ordre de  $m_n=1,6749.10^{-27}$  Kg.

### I-3. Représentation d'un atome

Un atome est représenté de la façon suivante

**X** est l'élément considéré

**Z** est le nombre de proton = Numéro atomique

**A** = Nombre de masse ( **Z** + nombre de neutron **N**)

**q** = nombre de charge



### I-4. Notion d'élément

Un élément est caractérisé par son nom X et par son numéro atomique.

### I-5. Notion d'isotope

Ce sont des atomes de même numéro atomique Z et de nombre de masse A différent. Un élément peut avoir un ou plusieurs isotopes.  
Exemple:  $^{12}\text{C}$  et  $^{14}\text{C}$ .

**$^{14}\text{C}$  possède donc 2 neutrons de plus que  $^{12}\text{C}$**

## I-6. La mole et le Nombre d'Avogadro

La mole est la quantité de matière qui contient autant d'atomes qu'il y a dans 12g de carbone 12. Le nombre est appelé *Nombre d'Avogadro N* :  
 $N = 6,0221 \cdot 10^{23}$

Un tel nombre s'appelle donc une mole (*N molécules*) ou atome – gramme (*N atomes*).

### Par définition :

Une mole d'atomes de carbone 12 pèse 12g. La masse d'un atome vaut 12 u.m.a, donc :  $12 \text{ g} = N \cdot 12 \text{ u.m.a}$

ou encore  $1 \text{ u.m.a} = 1 / N = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

## I-7. Masse molaire

La masse d'une mole d'atomes d'un élément est appelée la masse molaire de l'atome.

# I-8. La masse atomique et Unité de masse Atomique (u.m.a)

La masse atomique est égale à la somme des masses des constituants de l'atome:  $m_{\text{atome}} = Zm_e + Zm_p + Nm_n$  ( en kg ).

L'utilisation de cette unité n'est pas commode, des unités chimiques plus faciles à manipuler ont donc été choisies ; le terme de référence étant le carbone 12.

Par définition, l'unité de masse atomique qu'on note u.m.a est le 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12 (  $^{12}_6\text{C}$  ).

$$1 \text{ u.m.a} = \frac{\text{Masse de l'atome de carbone } ^{12}_6\text{C}}{12}$$

$$1 \text{ u.m.a} = \frac{12,0000}{N} \times \frac{1}{12} = \frac{1}{N} \text{ gramme}$$



### II-1. Modèle de Rutherford (Modèle Planétaire)

Ce modèle est basé sur l'existence du noyau dans lequel est pratiquement concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel gravitent des électrons.

La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces d'attractions  $\vec{F}_a$  par les forces centrifuges  $\vec{F}_r$  dues à la rotation des électrons autour du noyau.

L'avantage de ce modèle c'est qu'il ne fait appel qu'aux lois de la mécanique classique.

Etudions ce modèle dans le cas de l'atome d'hydrogène  $^1_1\text{H}$

-l'électron de l'atome d'hydrogène est soumis à:

+ Une force d'attraction coulombienne du noyau:  $F_a = (1/4\pi\epsilon_0) e^2 / r^2$  (1)

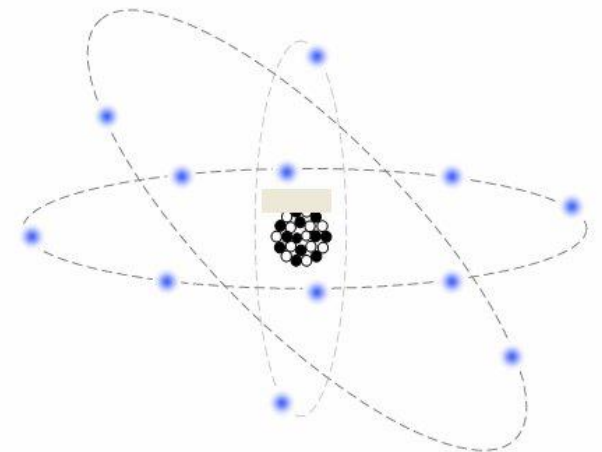
+ Une force de répulsion (force centrifuge) :  $F_r = mv^2 / r$  (2)

$$E_T = - (1/8\pi\epsilon_0) e^2/r$$

- l'atome de Rutherford n'est pas viable, puisque l'électron doit rayonner de l'énergie (donc en perdre) durant son mouvement, si bien qu'après un laps de temps suffisamment court, il finirait par s'écraser sur le noyau

## II-2. Modèle de Bohr

Bohr a proposé un modèle dans lequel il applique au système (proton, électron) les lois de la mécanique classique et admet que la quantité de mouvement de l'électron ne peut prendre que des valeurs multiples et entières de  $h / 2\pi$ .



## Postulat de Bohr : $m v r = n ( h / 2 \pi )$ avec

$h$ : la constante de Planck

( $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ )

$n$ : un nombre entier non nul appelé nombre quantique principal

### Calcul des rayon des orbitales circulaire et les énergies de l'électron de l'atome d'hydrogène sur ces orbites

$$E_c = 1/2 m v^2 = (1/8 \pi \epsilon_0) e^2 / r$$

$$1/2 m v^2 = (1/4 \pi \epsilon_0) e^2 / r \quad (1)$$

$$m^2 v^2 r^2 = n^2 ( h^2 / 2 \pi^2 ) \quad (2)$$

$$(1)/(2) \longrightarrow m r^2 = n^2 ( h^2 \epsilon_0 r / \pi e^2 ) \quad \text{donc}$$

$$r = n^2 ( h^2 \epsilon_0 / \pi m e^2 ) \quad (3)$$

$E_T = - (1/8\pi\epsilon_0) e^2/r$ , en utilisant la relation (3) on a:

$$E_T = - (m e^4 / 8\epsilon_0^2 h^2) 1/n^2$$

**le rayon** et **l'énergie** de l'électron dépendent de nombre entier **n**, ils sont donc quantifiés.

- **Pour n=1** (état fondamental : l'électron occupe l'orbite de rayon  $r_1$  et d'énergie  $E_1$ )

$$r_1 = 5,29.10^{-11} \text{ m} = 0,529 \text{ \AA} \text{ (} 1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m)}$$

$$E_1 = -21,78.10^{-19} \text{ j} = -13,6 \text{ eV} \text{ (} 1\text{eV} = 1,6.10^{-19} \text{ j)}$$

- **Pour n =2** ( Premier état excité )

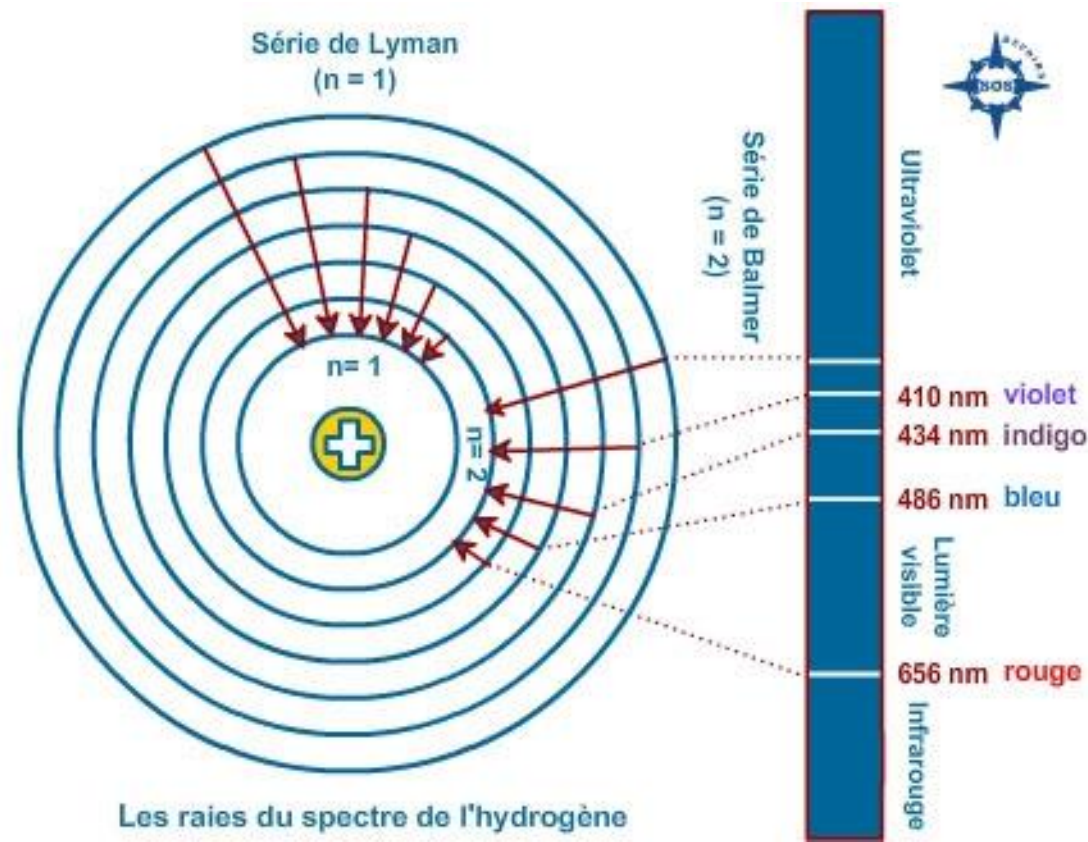
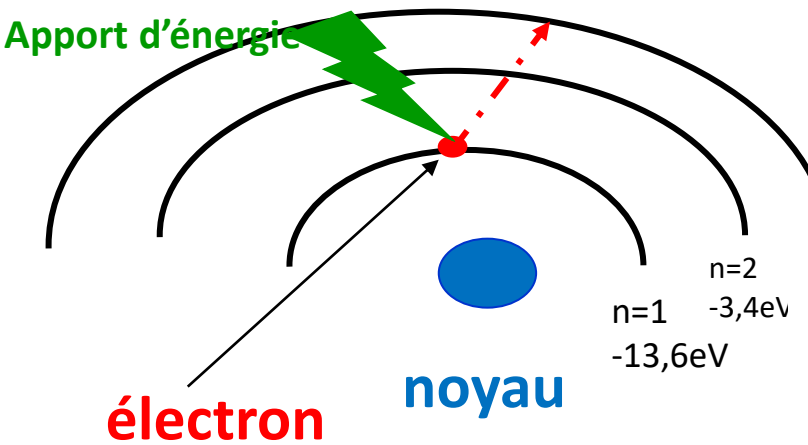
$$r_2 = 4r_1 = 2,116 \text{ \AA} \text{ et } E_2 = E_1/4 = -3,4 \text{ eV}$$

- **Pour n = 3** ( Deuxième état excité )

$$r_3 = 9r_1 = 4,761 \text{ \AA} \text{ et } E_3 = -1,51 \text{ eV}$$

## II-3. Spectre d'émission de l'atome l'hydrogène

Imaginons que l'on excite un gaz d'hydrogène par des courants électriques. L'électron gravitant autour du noyau va alors acquérir de l'énergie et va passer sur un niveau **excité** (du niveau  $n=1$  (niveau **fondamental**) au niveau  $n=3$  par exemple).



En étudiant plus profondément l'atome et ses électrons on s'est rendu compte que l'organisation n'était pas aussi simple: dans les couches il y aurait des sous-couches, les trajectoires des électrons ne seraient pas si circulaires que ça...Ainsi est né **la mécanique quantique**.

### III- NOTION DE LA MECANIQUE QUANTIQUE (ONDULATOIRE )

#### III-1. Dualité onde - corpuscule : Postulat de De Broglie

A toute particule (corpuscule) de masse  $m$  et de vitesse  $v$  est associée une onde de longueur d'onde  $\lambda$ . On applique ainsi à la matière (exemple : un électron) le caractère combiné *d'onde et de particule*.

La relation de De Broglie s'écrit :  **$\lambda = h/mv$**  avec

**$\lambda$**  : longueur d'onde

**$h$**  : constante de Planck

**$mv$**  : quantité de mouvement

## III-2. Principe d'incertitude d'Heisenberg

Il est impossible de définir avec précision à la fois la position et la vitesse d'une particule. Cela se traduit par la relation :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h/2\pi$$

avec

$\Delta x$  : incertitude sur la position

$\Delta p_x = m\Delta v$  : incertitude sur la quantité de mouvement

## III-3. Notion de la probabilité de présence

En mécanique classique (conception de Bohr), l'étude du mouvement d'un électron consiste à rechercher sa trajectoire avec précision, par contre en mécanique quantique on parle de la *probabilité de trouver l'électron en un certain point de l'espace*.

Cette délocalisation dans l'espace est donnée par une fonction des coordonnées de l'électron appelée **fonction d'onde  $\Psi$** .

La probabilité de présence est :

$$dP = [\Psi(x,y,z,t)]^2 dV$$

La fonction d'onde  $\Psi$  doit satisfaire une certaine condition de normalisation :

$$P = \int_{\text{espace}} (\Psi)^2 dV = 1$$

On dit que la fonction d'onde est *normée*.

### III-4. Equation de SCHRÖDINGER pour l'atome d'hydrogène

*On appelle orbitales atomiques, les fonctions d'ondes des électrons atomiques.*

En 1926, Schrödinger a montré que la fonction d'onde et l'énergie  $E$  sont solution d'une équation aux dérivées partielles du second ordre.

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$[(-\hbar^2/8\pi^2m).\Delta + V] \Psi = E\Psi$$



avec

$m$  : masse de l'e-

$V$  : Opérateur énergie potentiel

$E$  : énergie totale de l'électron, appelée valeur propre

$\Psi$  : fonction d'onde appelée fonction propre

Cette équation peut se mettre sous la forme :  $\mathbf{H\Psi = E\Psi}$

C'est le principe fondamental de la mécanique quantique.

$\mathbf{H} = (-h^2/8\pi^2m).\Delta + V$  ; est appelé opérateur Hamiltonien d'hydrogène.

$\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$  ; est le Laplacien.

La résolution de cette équation conduit aux différentes valeurs de  $E$  et  $\Psi$  :

$\mathbf{E_n = -me^4 / 8\epsilon_0^2 h^2 n^2}$  C'est la même expression que celle trouvée par Bohr.

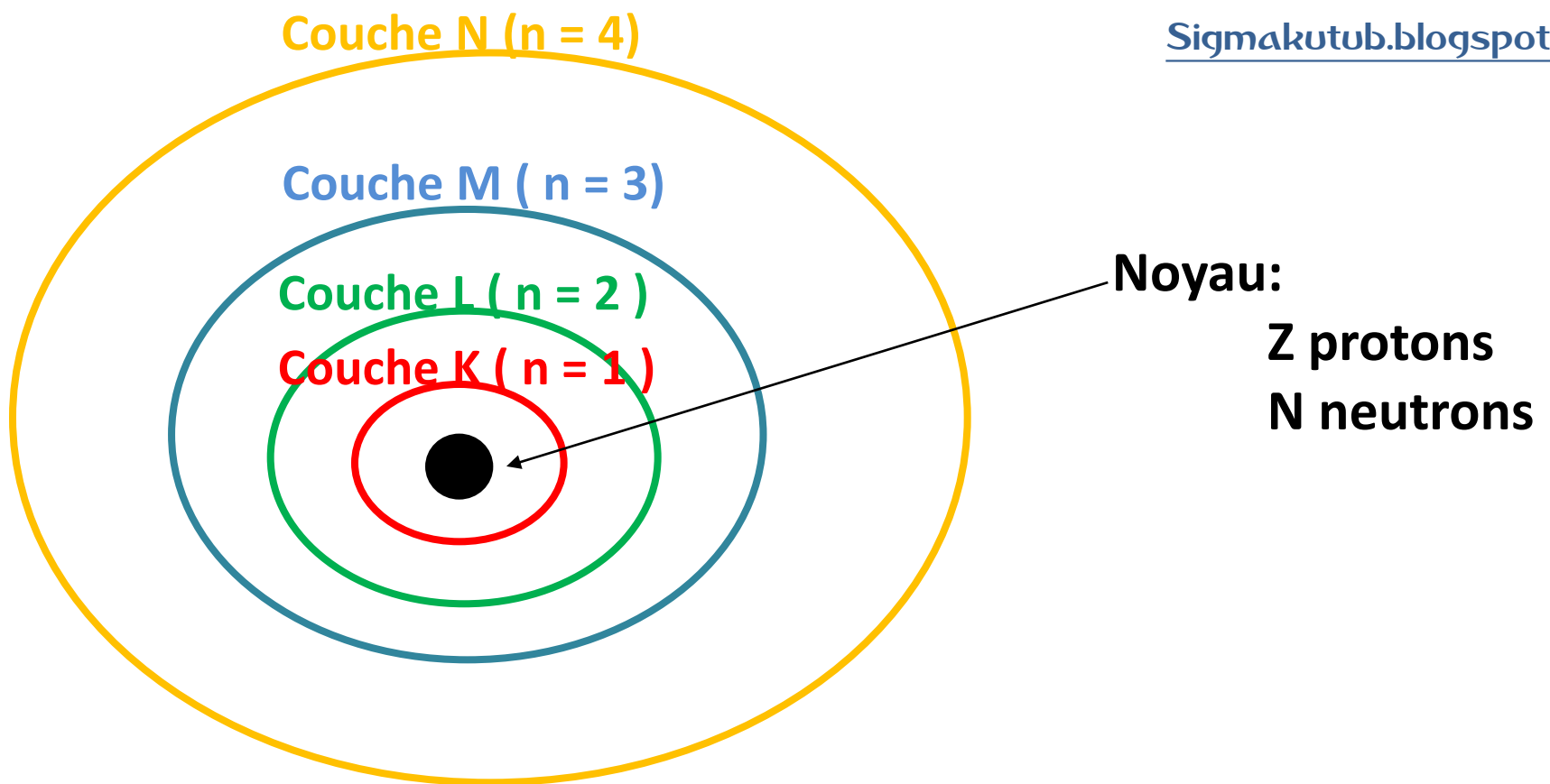
Avec la mécanique quantique on peut aussi expliquer la quantification de l'énergie.

Pour la fonction d'onde  $\Psi$  (orbitale atomique), elle fait intervenir quatre nombres appelés "**nombre quantiques**" qui caractérisent l'état d'un électron. Ces quatre nombres sont :  **$n, l, m_l$  et  $m_s$** .

### III-5. Les nombres quantiques

#### a) Nombre quantique principale $n$

Ce nombre ( **$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$** ) définit la couche quantique (énergie de l'électron). On appelle couche l'ensemble des orbitales qui possèdent la même valeur de  $n$ .



La couche **K (n=1)** peut contenir 2 électrons.

La couche **L (n=2)** peut contenir 8 électrons.

La couche **M (n=3)** peut contenir 18 électrons.

...

Chaque électron se situant sur chaque couche a une énergie bien spécifique.

Sigmakutub.blogspot.com

## b) Nombre quantique secondaire (ou azimutal) : l

Ce deuxième nombre quantique caractérise la sous-couche occupée par l'électron.

Il s'agit d'un nombre entier qui peut être nul.

Sa valeur est fonction de celle du nombre quantique principal n :

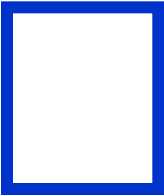
$$0 \leq l \leq n - 1 \quad (\text{soit } n \text{ valeurs différentes})$$

La sous-couche électronique est généralement désignée par une lettre minuscule au lieu de la valeur numérique de l .

Valeur de l	0	1	2	3	4	5
Symbole de la sous – couche	s	p	d	f	g	h

Ce troisième nombre quantique, définit le nombre d'orientation prises par le moment cinétique de l'électron en présence d'un champ magnétique extérieur. Il s'agit d'un nombre entier qui peut être nul. Sa valeur est fonction de celle du nombre quantique secondaire  $l$

$$-l \leq m \leq +l \quad (\text{soit } 2l + 1 \text{ valeurs différentes})$$

Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique, on utilise un rectangle  qui peut être associée à 0, 1 ou 2 électrons.

*On représentera autant de rectangles qu'il y a de valeurs possibles de  $m$ .*

#### d) Nombre quantique de spin : $m_s$ ou $s$

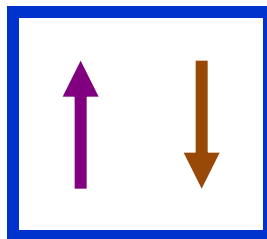
Ce quatrième nombre quantique caractérise le mouvement de l'électron sur lui même et peut prendre seulement deux valeurs différentes.

$$s = \pm \frac{1}{2}$$

Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique de spin, on utilise :

- une flèche vers le haut ( $\uparrow$ ) pour  $s = +1/2$
- ou vers le bas ( $\downarrow$ ) pour  $s = -1/2$ .

L'habitude veut que l'électron de spin  $+1/2$  ( $\uparrow$ ) soit placé à **gauche** et l'électron de spin  $-1/2$  ( $\downarrow$ ) à **droite**.



# Diagramme énergétique des Orbitales Atomiques (O.A)

Rappel  
Les nombres quantiques qui caractérisent l'état d'un électron

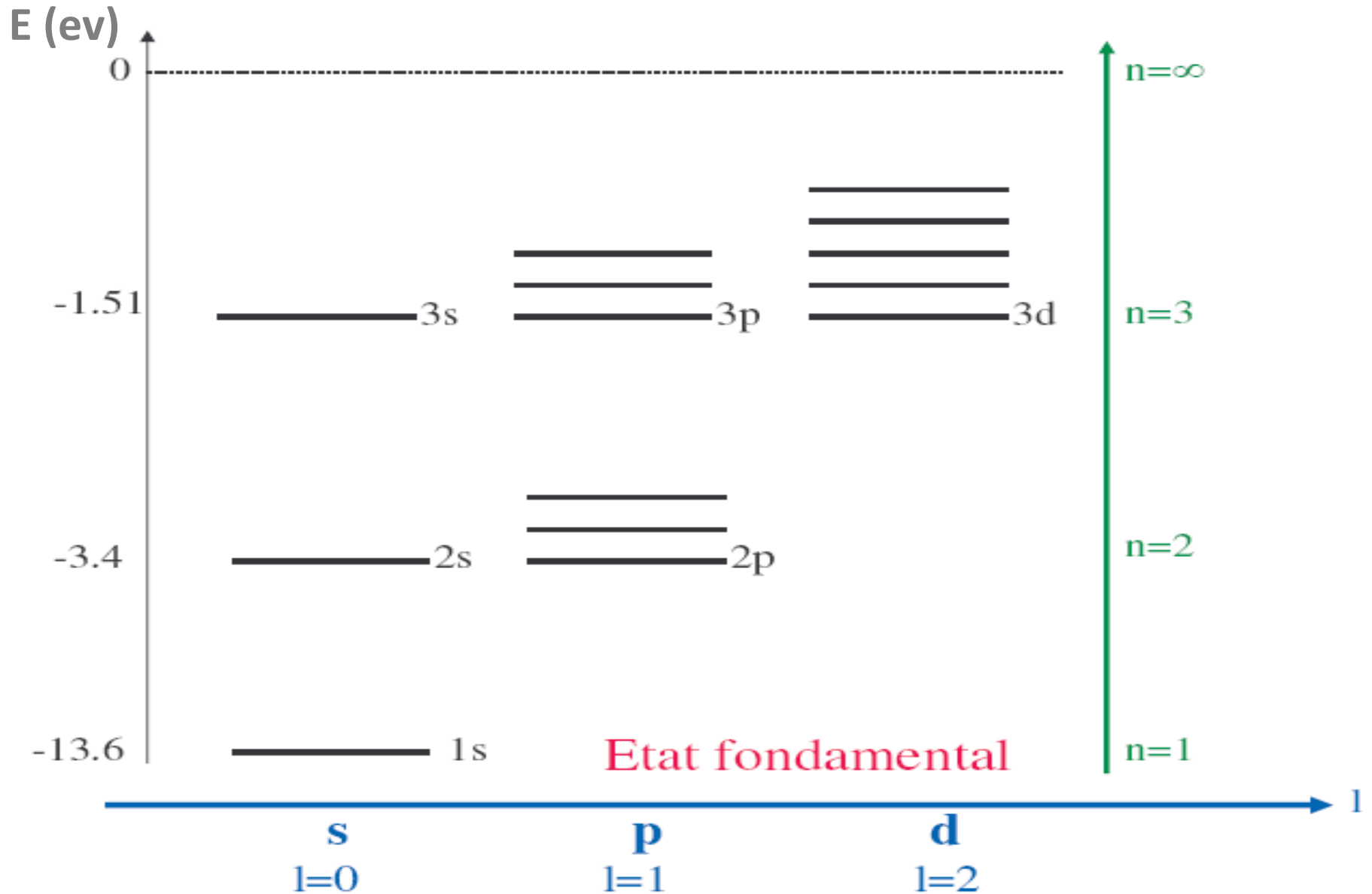
$$\left\{ \begin{array}{l} n=1,2,3... \\ l=0,...,n-1 \\ m = -l,...-1,0,1,...,l \end{array} \right.$$

-L'énergie à fournir à l'électron pour l'amener du niveau fondamental au dernier niveau excité :  **$E_n = -13.6 Z^2 / n^2$**

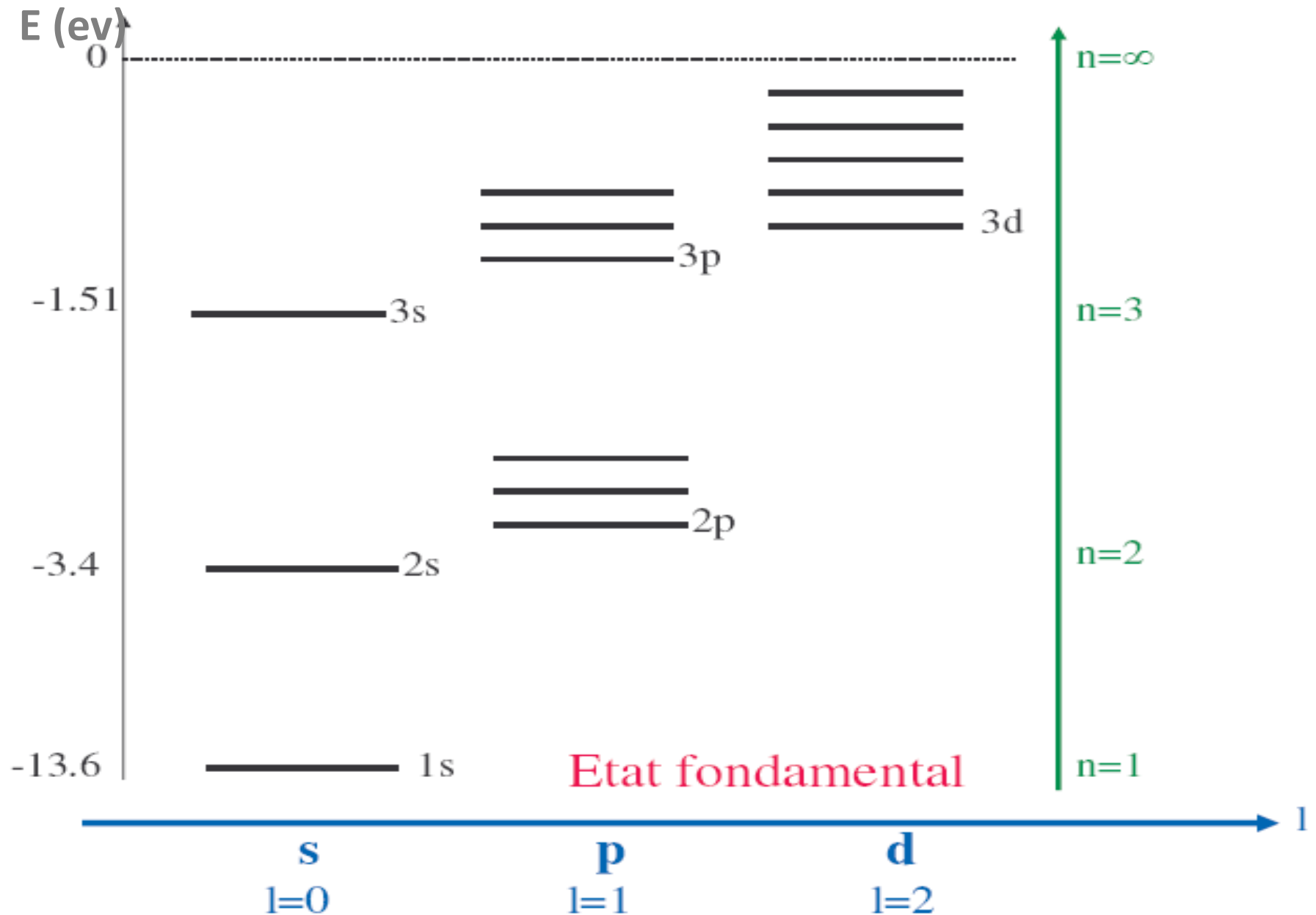
n	l	m	Notation des O.A	énergie
1	0	0	1s	-13,6 Z <sup>2</sup>
2  4 OA de même énergie (4 OA dégénérées)	0	0	2s	-13,6 Z <sup>2</sup> /4
	1	-1	2p <sub>x</sub>	
		0	2p <sub>z</sub>	
		1	2p <sub>y</sub>	
3  9 OA de même énergie (9 OA dégénérées)	0	0	3s	-13,6 Z <sup>2</sup> /9
	1	-1	3p <sub>x</sub>	
		0	3p <sub>z</sub>	
		1	3p <sub>y</sub>	
	2	-2	3d <sub>xy</sub>	
		-1	3d <sub>yz</sub>	
		0	3d <sub>z2</sub>	
		1	3d <sub>xz</sub>	
		2	3d <sub>x2-y2</sub>	



# Diagramme énergétique des O.A. de l'atome monoélectronique (hydrogène et hydrogénoïde)



# Diagramme énergétique des O.A. de l'atome polyélectronique



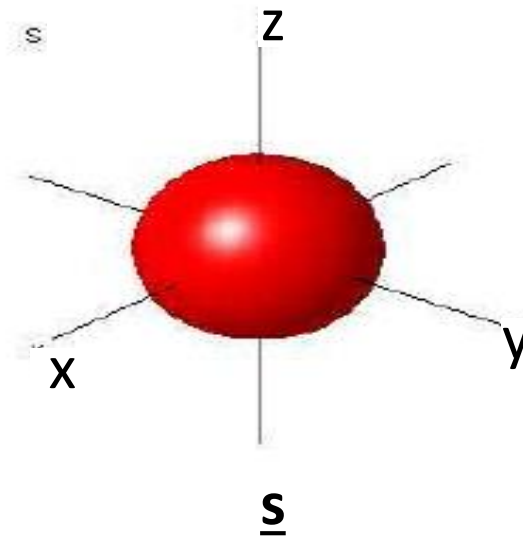
### III-6. Représentation des Orbitales Atomiques (O.A)

Chaque orbitale représente à la fois la fonction d'onde  $\Psi$  et la distribution électronique qui en découle (probabilité de présence).

#### a) Orbitales s

Les orbitales s sont caractérisées par  $l = 0$  et  $m = 0$ .

Toutes les orbitales s ( $ns$ ) ; sont de symétrie sphérique car la probabilité de présence de l'électron varient de la même façon dans toutes les directions autour du noyau.



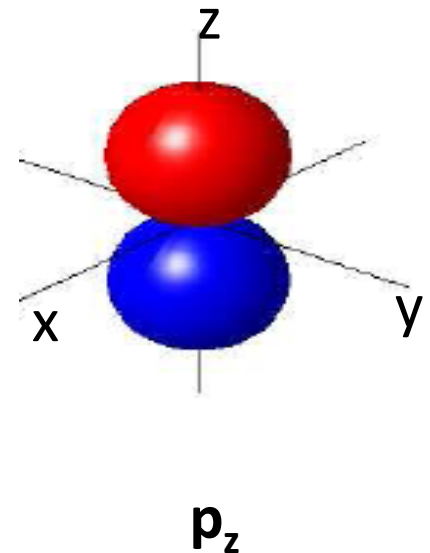
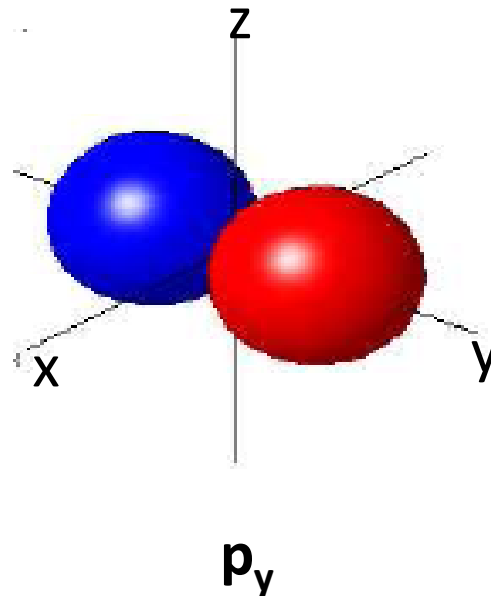
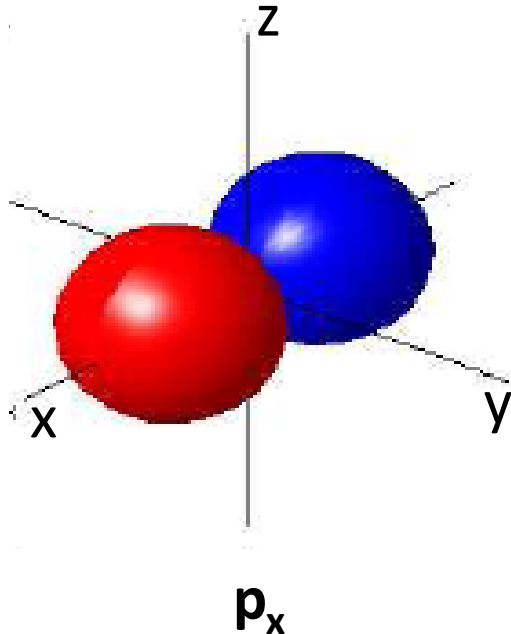
L'**O.A. s** est représentée par une case quantique ☐

## b) Orbitales p

Pour  $l = 1 \Rightarrow m = -1, 0$  ou  $1 \Rightarrow 3$  orbitales p

On parle des orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  ayant la même forme, mais chacune est allongée sur une des trois axes perpendiculaires.

Une orbitale **p** possède un "plan nodal", dans lequel la probabilité de trouver l'électron est nulle. Ce plan passe par le noyau.



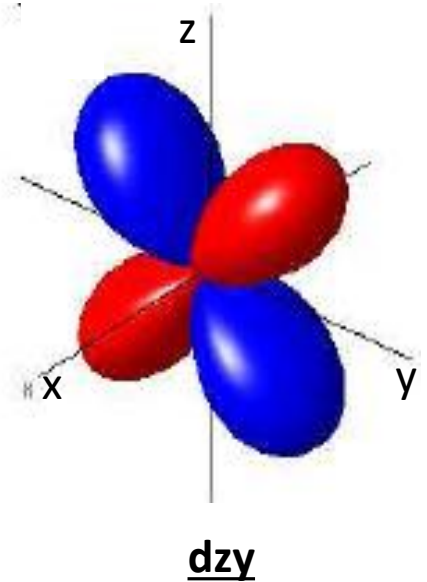
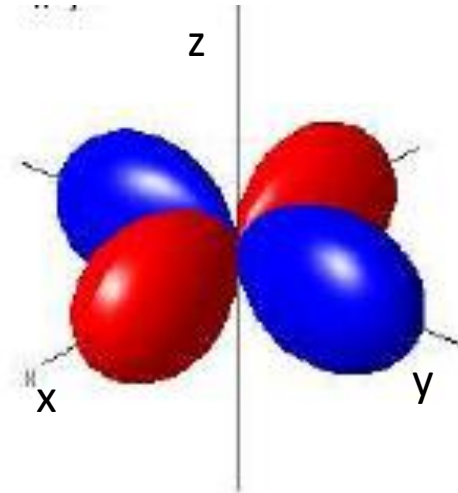
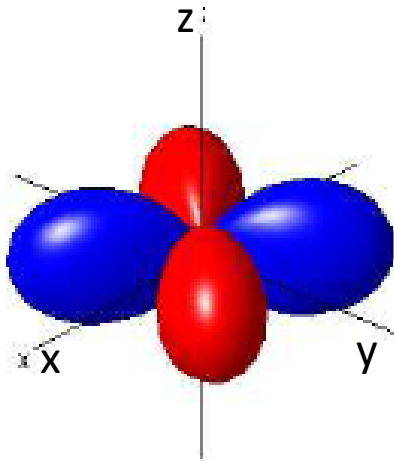
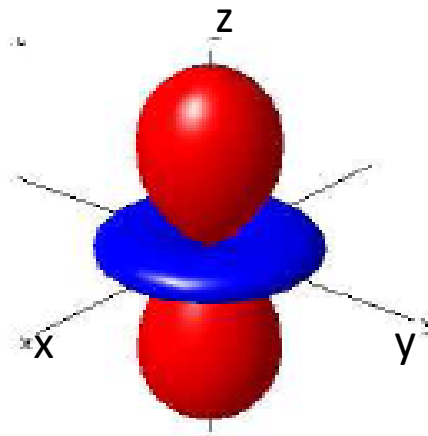
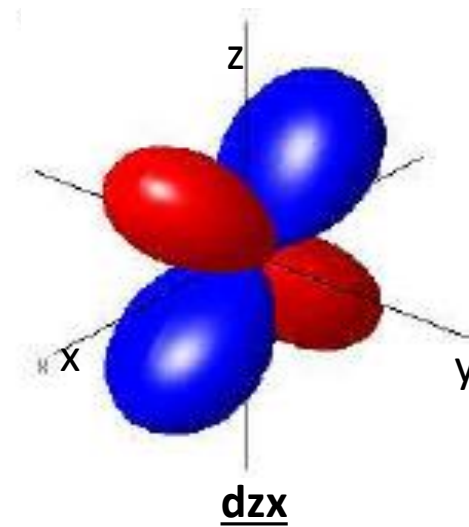
Les **O.A. p** qui possèdent la même énergie sont représentés par trois cases quantiques



## c) Orbitales d

$$l = 2, m_l = -2, -1, 0, +1, +2$$

5 orbitales centrosymétriques



Les **O.A. d** sont représentées par cinq cases quantiques



### - Approximation hydrogénéode- Règle de SLATER

Contrairement aux atomes hydrogénoïdes ( $E_n = E_H[Z^2/n^2]$ ), l'énergie totale ( $E$ ) d'un électron appartenant à un atome polyélectronique ne peut pas être déterminée avec précision. Cependant, sa valeur approximative peut être connue en tenant compte de l'effet d'écran de type électrostatique, qui est dû à la présence des autres électrons dans l'espace noyau – électron considéré. Dans ce cas, l'expression de  $E$  s'écrit :

$$E_n = E_H[Z_{\text{eff}}^2/n^2]$$

$Z_{\text{eff}}$  est la charge effective à laquelle est soumis l'électron considéré. Cette charge se trouve diminuée par comparaison à la charge du noyau ( $Z$ ).

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sum \sigma$$

$\sum \sigma$  = correspond à la somme des constantes d'écran  $s$  dont les valeurs dépendent de la position de l'électron considéré vis-à-vis des autres électrons. Des valeurs de  $\sigma$  sont consignées dans le tableau 3.

## Valeurs des constantes d'écran de Slater

<b>i \ j</b>	<b>1s</b>	<b>2s2p</b>	<b>3s3p</b>	<b>3d</b>	<b>4s4p</b>	<b>4f</b>
<b>1s</b>	<b>0,31</b>					
<b>2s2p</b>	<b>0,85</b>	<b>0,35</b>				
<b>3s3p</b>	<b>1</b>	<b>0,85</b>	<b>0,35</b>			
<b>3d</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>0,35</b>		
<b>4s4p</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>0,85</b>	<b>0,85</b>	<b>0,35</b>	
<b>4f</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>0,35</b>

1s/2s2p/3s3p/3d/.....sont les groupes de Slater ; i : électron considéré ; j électron faisant écran sur i.

### III-8. Structure électronique des atomes

L'organisation générales en niveau d'énergie est la même pour tous les atomes.

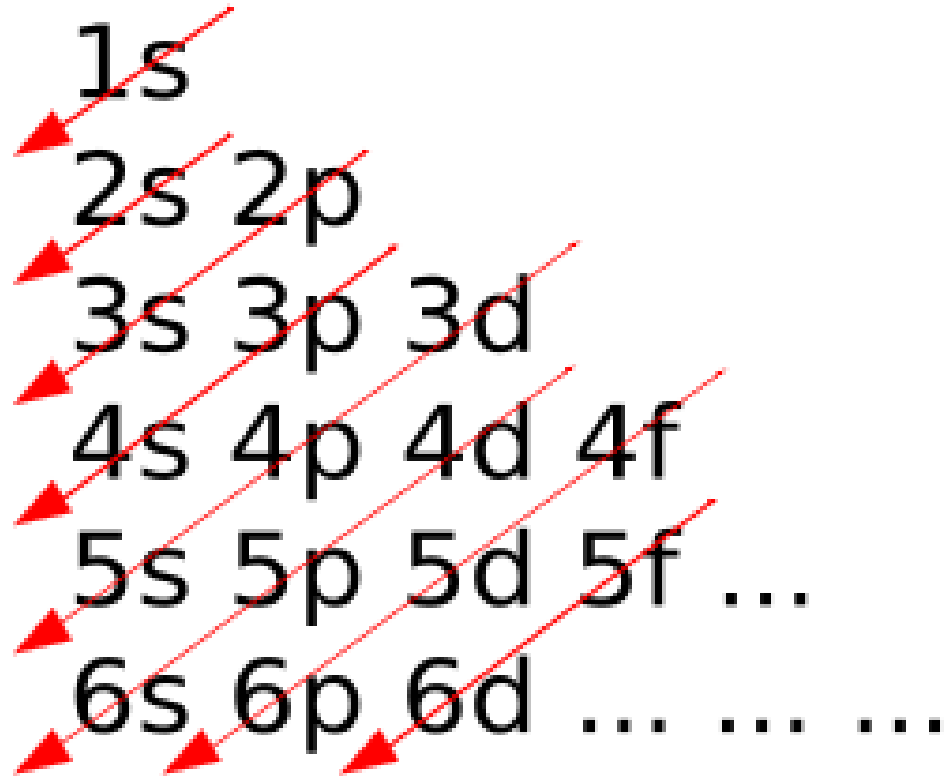
On cherche à placer  $Z$  électrons (atome neutre) sur les différents niveaux, **Écriture de la configuration électronique.**

La configuration électronique d'un atome est la répartition de  $Z$  électrons de l'atome dans un état fondamental sur les orbitales atomiques.

Ce remplissage des orbitales atomiques s'effectue à l'aide des trois règles suivant:

- Règle de KLECHKOWSKY.
- Règle de PAULI.
- Règle de HUND.





Règle traduisant les résultats expérimentaux

## (ii) Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir des nombres quantiques tous identiques. Comme une case quantique correspond à un ensemble  $n, l, m$  donné, elle ne peut être occupée par plus de 2 e- différant par leur 4<sup>ème</sup> nombre quantique,  $s$ , donc de spins opposés  $+1/2$  et  $-1/2$ .

Il en résulte que:

- Une sous-couche s contient au maximum 2 e-
- ”                   p                   ”                   6 e-
- ”                   d                   ”                   10 e-
- ”                   f                   ”                   14 e-

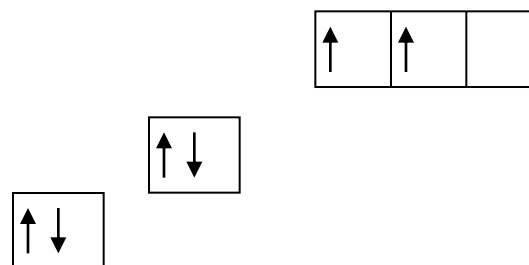
Donc :

la couche n=1 (couche K) peut contenir 2 e-  
          ”           n=2 (   ”           L)           ”           8 e-  
          ”           n=3 (   ”           M)           ”           18 e-

### (iii) Règle de Hund

Si le nombre d'électrons est insuffisant pour remplir entièrement la dernière sous-couche occupée, les e- occupent le plus grand nombre possible de cases quantiques. Alors, les e- occupant seuls ces cases (e- dits célibataires) adoptent des spins de même sens (spins parallèles).

exemple: C  $Z=6$

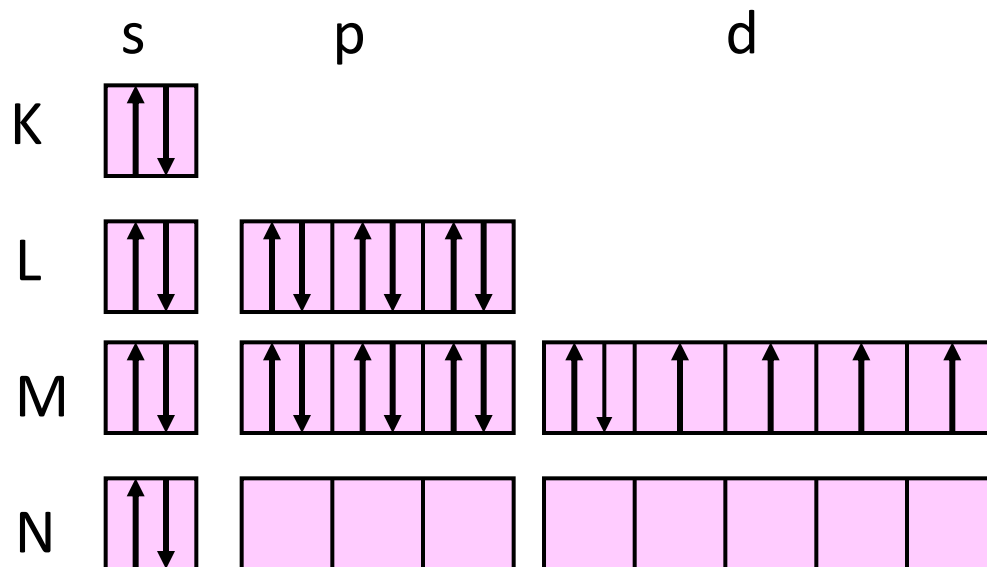


Soit  $1s^2 2s^2 2p^2$

## Exemples

### Exemple du Fer: 26 électrons

La configuration électronique du Fer:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$



# IV- CLASSIFICATION PERIODIQUE ET PROPRIETES DES ELEMENTS

## IV-1. Description du tableau périodique de Mendelieff

Le tableau périodique est une conséquence des configurations électroniques. La classification périodique est basée sur la formation de groupes constitués par les éléments (de numéro atomique  $Z$ ) possédant des propriétés analogues.

- Le tableau périodique est constitué de 4 blocs : s, p, d et f.
- Les éléments d'une même ligne horizontale du tableau périodique constituent une période. Ils sont au nombre de 7.
- Les éléments d'une même colonne ayant la même configuration électronique de la couche externe constituent une famille ou groupe.

Le tableau périodique est constitué de 18 colonnes réparties en 9 groupes. Les 7 premiers comportent chacun deux sous-groupes A et B selon l'état des électrons externes.

**Sous-groupe A** : contient les éléments dont la couche externe est ns np.

**Sous-groupe B** : contient les atomes qui possèdent un état d.

Les indices I, II, III,... indiquent le nombre d'électrons sur la couche externe, appelés électrons de valence.

- **Couche de valence**: C'est la couche de nombre quantique principal le plus élevé dans l'état fondamental. On l'appelle aussi couche externe ou couche périphérique. ***Les électrons de la couche externe sont appelés électrons de valence.***

## IV-2. Les principales familles du tableau périodique sont

**Famille des alcalins** : les éléments dont la configuration électronique externe est du type  $ns^1$ .

**Famille des alcalino-terreux**: leurs configurations électroniques externes sont de type  $ns^2$ .

**Famille des éléments de transition**: ce sont des éléments qui possèdent les orbitales **d incomplètement remplies**.

**Famille de l'oxygène ou chalcogènes**: leur structure électronique externe est de type:  $ns^2, np^4$ .

**Famille des halogènes** : leurs configurations électroniques externes sont de type  $ns^2np^5$ .

**Famille des gaz rares**: tous ces éléments ont une configuration électronique externe de la forme  $ns^2np^6$ .



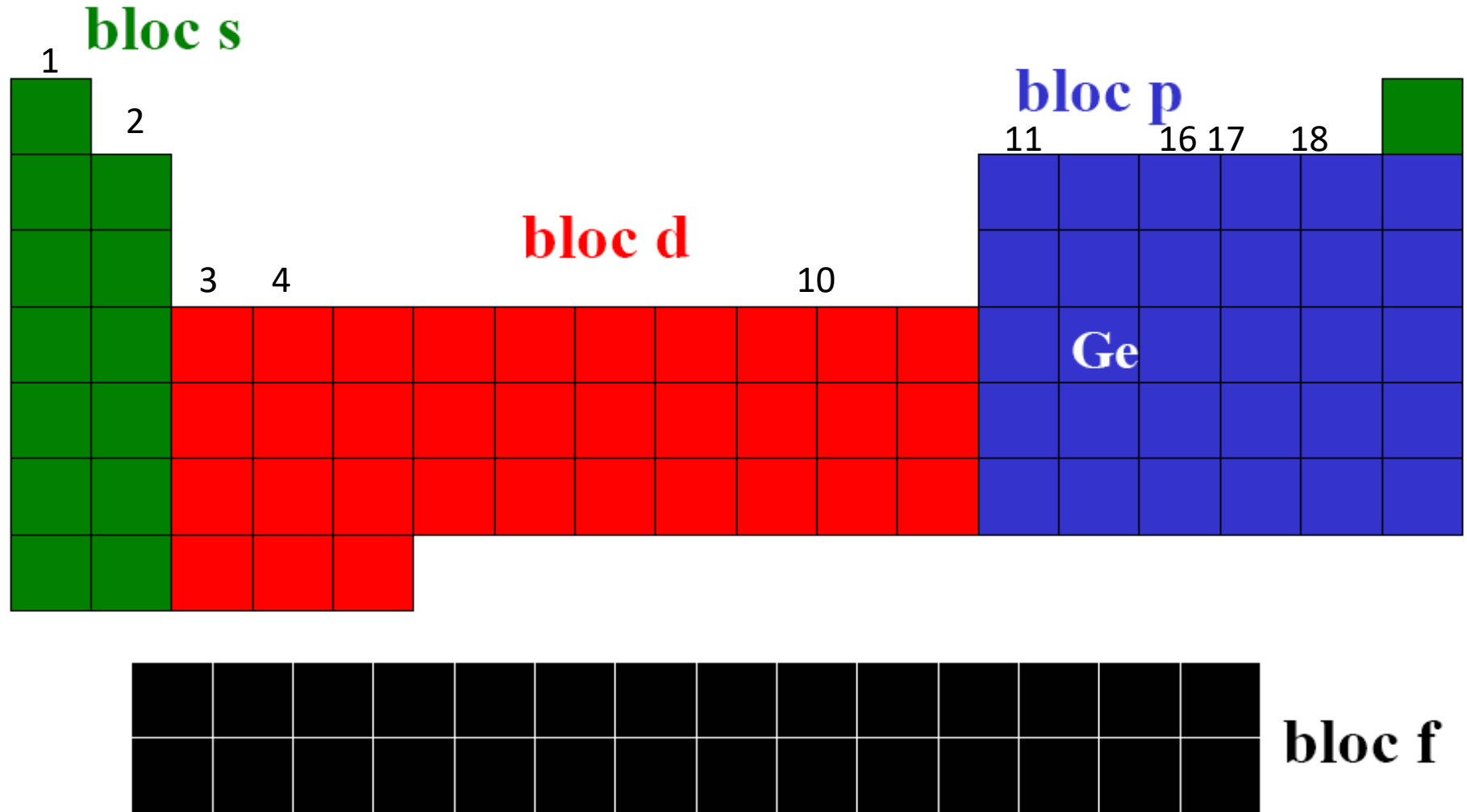
## Famille d'élément atomique

Diagram illustrating the periodic table with electronic configurations and element groups:

- alkalins  $ns^1$**
- alcalinoterreux  $ns^2$**
- métaux de transition  $ns^2(n-1)d^x$**
- chalcogènes  $ns^2np^4$**
- halogènes  $ns^2np^5$**
- gaz rares  $ns^2np^6$**

Elements shown in the diagram include: Na, Mg, Ca, Fe, Zn, O, S, F, Cl, He, Ce, U.

- La classification périodique est divisée en 4 blocs en fonction de *la structure électronique externe des éléments*.





## IV-3. Les propriétés chimiques des atomes

Les propriétés de l'atome dépendent particulièrement de sa configuration électronique externe, à savoir des électrons de la couche externe. Parmi les propriétés qui peuvent donner une idée sur le comportement chimique de l'atome on cite :

- l'aptitude à perdre ou gagner des électrons.
- La capacité de déformation du nuage électronique.

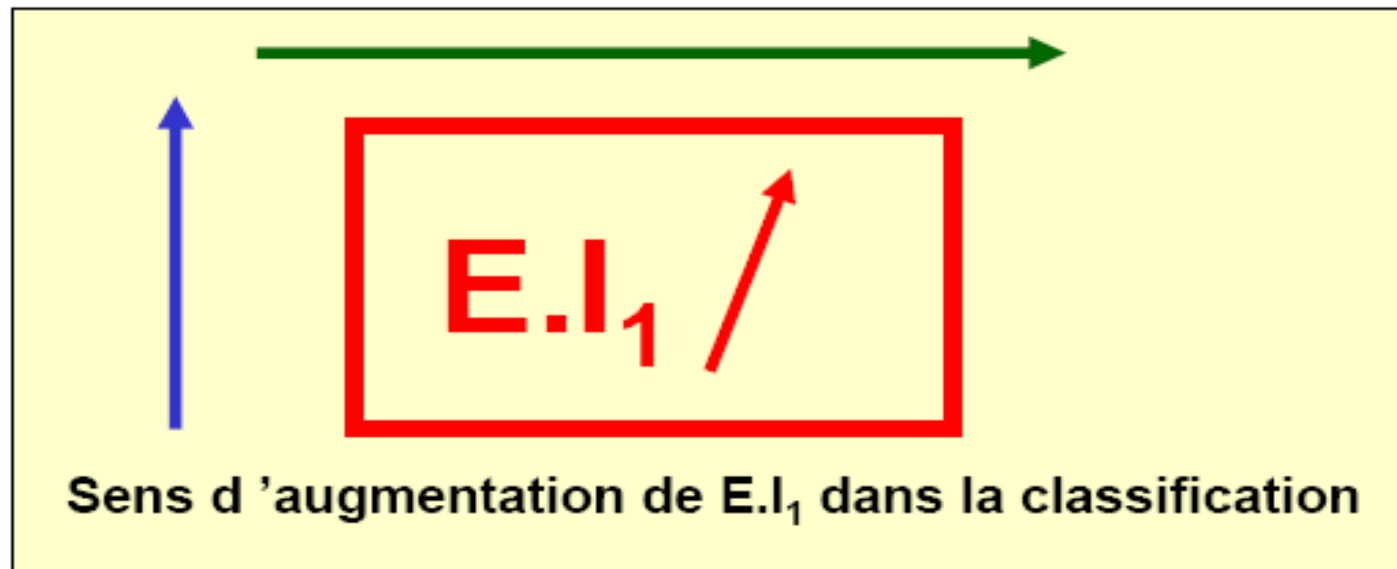
### Règle de l'OCTET:

Un atome va réagir (gagner ou perdre des électrons) de façon à avoir comme structure électronique externe celle des gaz rare le plus proche.

## b) Energie d'ionisation (E.I)

C'est l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron à un atome (ou à un ion) dans l'état fondamental et à l'état gazeux.

- Sur une même période : si  $Z$  augmente alors E.I augmente.
- Sur un même groupe : si  $Z$  augmente alors E.I diminue.

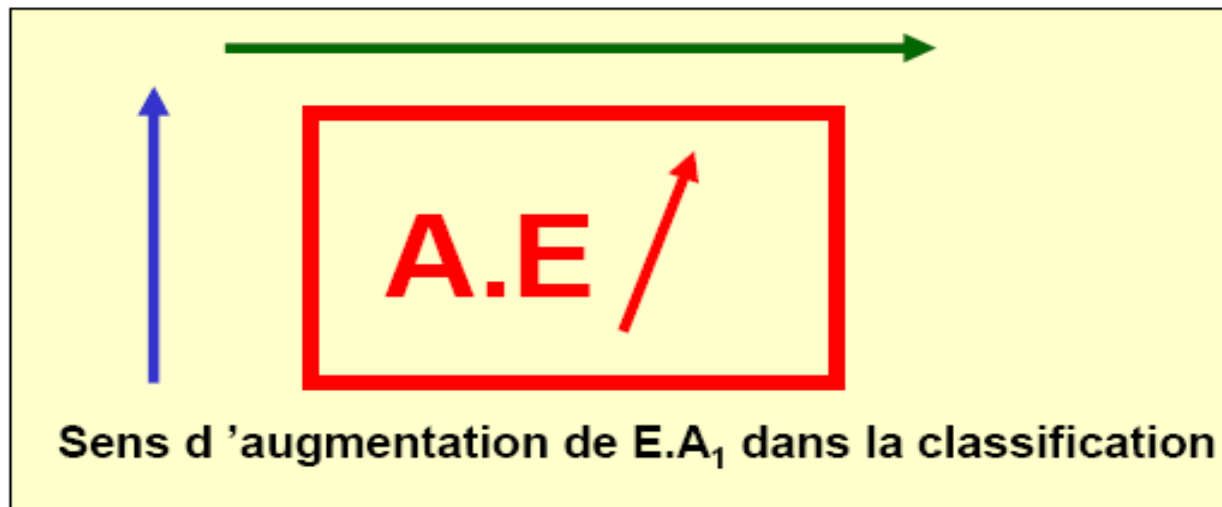
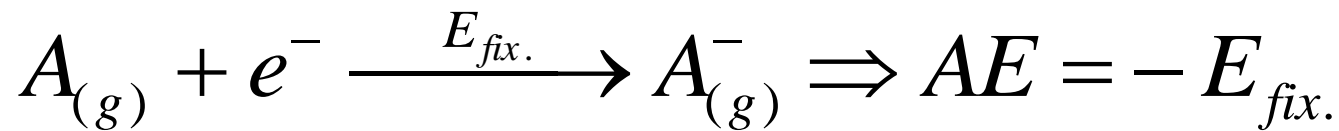


**Energie d'ionisation varie en sens inverse du rayon atomique.**

### c) Affinité électronique (A.E)

C'est le phénomène inverse de l'ionisation.

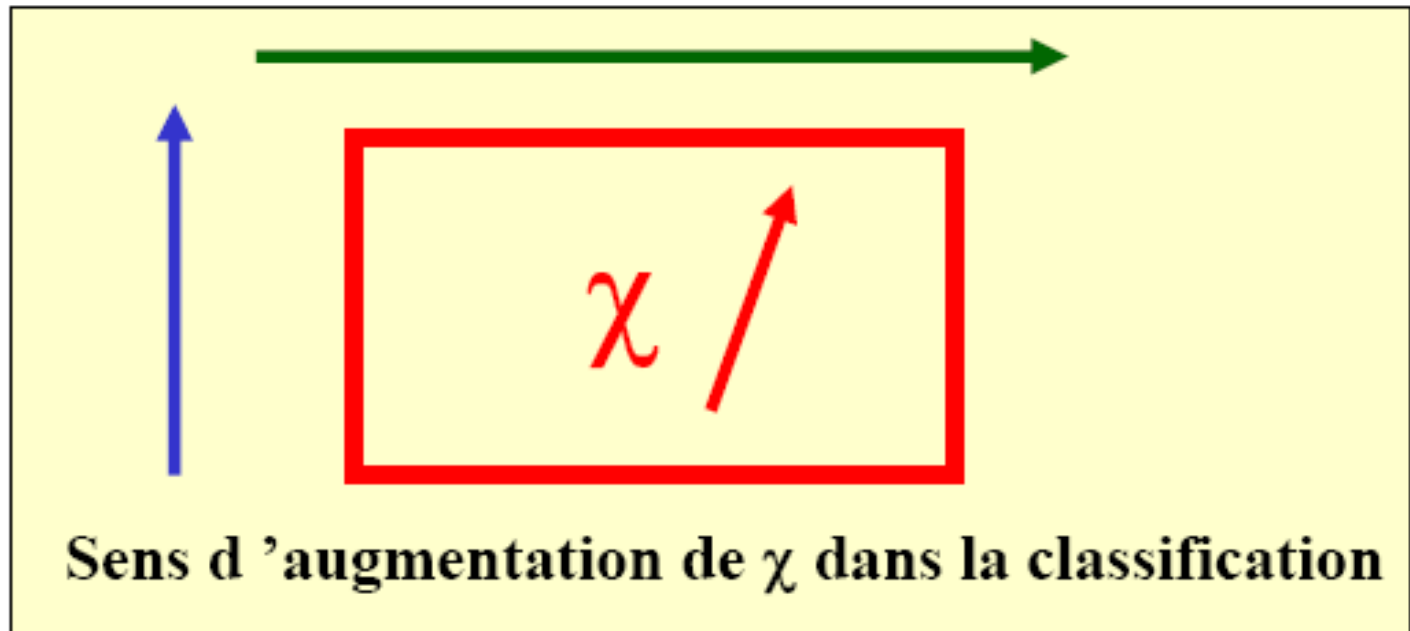
L'affinité électronique d'un atome X est l'énergie dégagée lorsque cet atome capte un électron.



**L'affinité électronique varie comme l'énergie d'ionisation.**

#### d) Électronégativité ( $\chi$ )

C'est le pouvoir d'attirer un électron par un élément. Un élément qui perd facilement un ou plusieurs électrons est dit électropositif.



L'électronégativité varie comme l'énergie d'ionisation en sens inverse du rayon atomique.

## II. Les liaisons chimiques.

Une liaison chimique (ou plus généralement, une interaction chimique) est un phénomène qui maintient des atomes proches les uns des autres; les atomes formant ainsi un assemblage appelé, selon les cas, « molécule », « complexe », « ion polyatomique », « cristal » ou « solide amorphe ».

Ces liaisons peuvent se former entre atomes de même famille ou de familles différentes. Il y a différents types de liaisons chimiques, qui ont diverses propriétés et qui donnent lieu à différentes structures.



se forment quand les électrons sont partagés entre deux atomes. Cela donne lieu à deux structures possibles : molécule et réseau solide covalents.

Le méthane ( $\text{CH}_4$ ) est une molécule covalente et les verres sont des réseaux solides covalents.

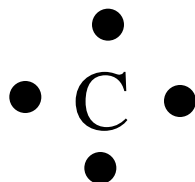
### *La liaison covalente dans le modèle de Lewis*

#### *1. Règle de l'octet.*

chaque atome prête son électron célibataire à son partenaire lors de la formation d'une liaison covalente. Le doublet ainsi formé, restant en commun, permet à chacun d'atteindre la configuration électronique stable du gaz rare qui le suit dans la classification périodique.

## Illustration de la **liaison covalente** :

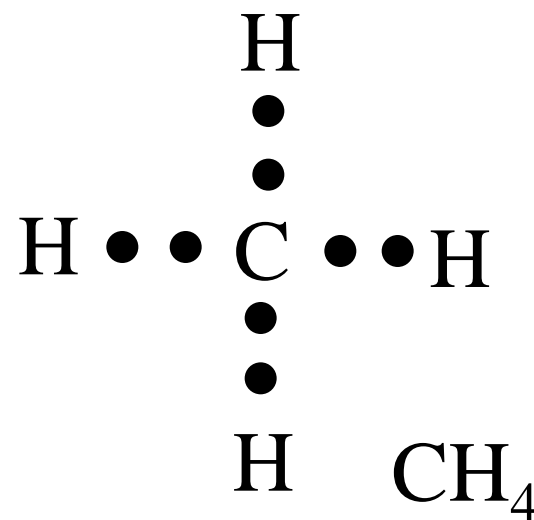
Carbone



Hydrogène



Méthane



■ Dans le cas idéal de la liaison covalente, **l'échange des électrons est équilibré**, ils sont indiscernables.

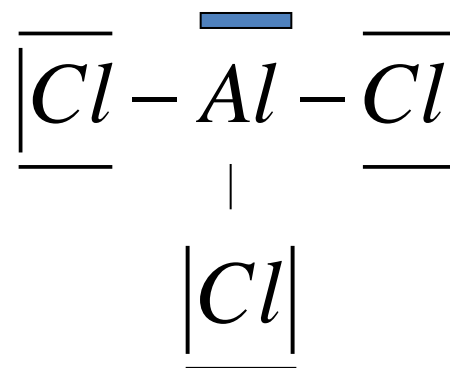
## 2. Lacune électronique : acide de Lewis

Lorsqu'il manque un doublet d'électrons à un atome pour que soit vérifiée la règle de l'octet, on dit qu'il possède une lacune électronique, notée  $\text{—}$

exemple:  $\text{AlCl}_3$

Al:  $Z = 13$

Cl:  $Z = 17$



⇒ molécule susceptible de capter un doublet d' $e^-$   $\equiv$  acide de Lewis (électrophile).

Molécule capable de céder un doublet d' $e^-$   $\equiv$  base de Lewis (nucléophile).



## II-2 Liaisons covalentes coordinatives (ou semi-polaires).

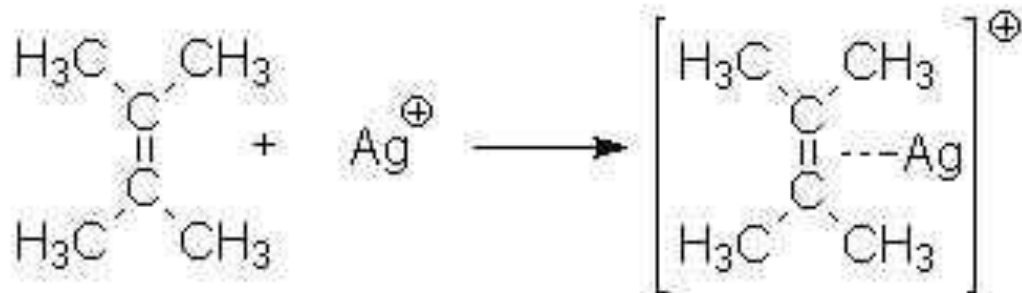
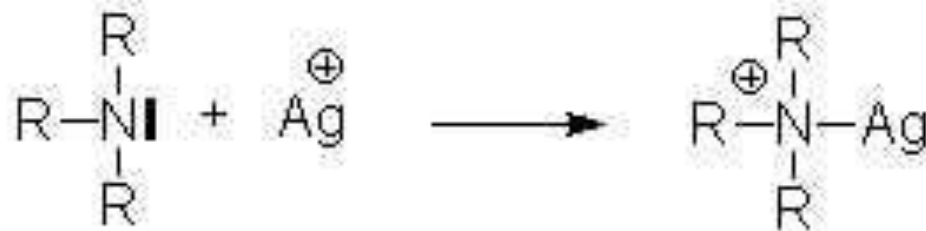
Mise en commun d'un doublet aux dépends d'un seul atome, l'élément donneur, l'autre étant l'accepteur. Celui-ci devient plus riche en électrons, l'autre plus pauvre.



la flèche étant réservée à l'indication de la polarisation d'une liaison.

## Complexes.

Selon un processus analogue, des liaisons souvent moins stables proviennent du don d'un doublet libre d'un atome électronégatif à un atome dont la couronne électronique est déficiente. on les appelle des complexes, n ou p :



## II- 3 Les liaisons ioniques :

se forment entre des ions positifs et négatifs. Dans un solide dit « ionique », les électrons sont « fixés » aux ions et ne circulent pas. La liaison est dans ce cas un phénomène essentiellement électrostatique (attirance entre les charges électriques positives et négatives).

Le sel de table (ou chlorure de sodium NaCl) est un exemple d'une structure ionique.

Appelée hétéropolaire également. Résulte du transfert d'un ou plusieurs électrons périphériques d'un élément électropositif sur la couche externe d'un élément électronégatif :

a la configuration du néon.  $\text{Cl}^-$  a celle de l'argon.

On rencontre les liaisons ioniques dans les sels d'acide carboxylique et les sels d'ammonium par exemple :

acétate de sodium  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O}^-$ ,  $\text{Na}^+$  chlorure de tétraméthylammonium



entre les atomes de métal. Dans une substance avec liaisons métalliques, les électrons externes peuvent circuler librement entre tous les atomes. Le fer est un élément chimique permettant la création de liaisons métalliques.

Certains assemblages sont plus complexes et sont décrits par des liaisons partiellement covalentes et partiellement ioniques, comme par exemple les oxydes cristallins.



Les liaisons de Vander Waals et les liaisons contrairement à la liaison covalente (qq centaines de  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), elles mettent en jeu des énergies respectives de l'ordre du  $\text{kJ mol}^{-1}$  ou de la dizaine de  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Les forces de Vander Waals sont des interactions attractives dipôle-dipôle (permanents ou induits): 1 à 10  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Elles expliquent la faible stabilité des cristaux moléculaires ou les interactions au sein des gaz réels.

### La liaison hydrogène :explication

- liaison: lien entre les atomes des molécules.
- ne font intervenir que les  $e^-$  externes des atomes.
- h constitue un cas à part: un unique proton et un unique  $e^-$  qui tourne autour du proton.
- lorsque cet  $e^-$  est partagé avec un autre noyau par une liaison classique, aucun  $e^-$  ne dissimule plus le proton.

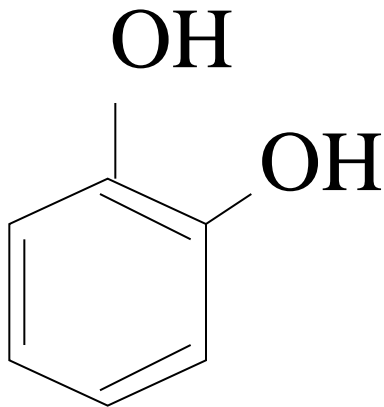


- Le proton de charge + est donc partiellement exposé. Cette charge peut alors attirer l'e- d'une autre molécule et former une liaison dite H, sorte de pont entre les deux molécules.
- Cette liaison est 10 fois plus faible que la liaison covalente d'après la théorie quantique. L'expérience confirme.

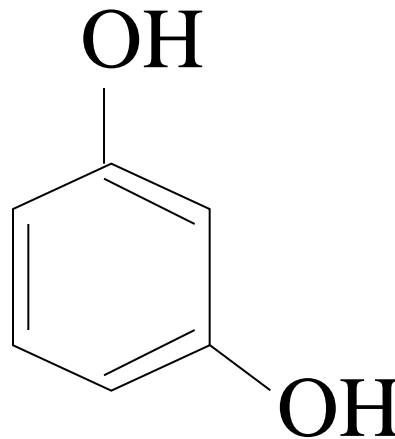
→ Conséquence

Les liaisons H intermoléculaires augmentent les températures de changement d'état ,

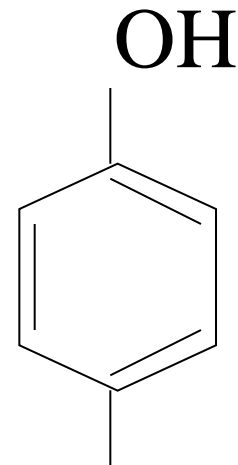
les liaisons H intramoléculaires les diminuent.



$T_{eb}$  240°C  
intra



277°C  
inter



OH 285°C  
inter

## Importance des liaisons faibles dans le milieu biologique

Ces liaisons participent à la structure spatiale des macromolécules biochimiques.

Elles expliquent la stabilité des agrégats moléculaires et des membranes.

Elles jouent un rôle important dans l'activité enzymatique ( occupation réversible des sites).

Exemple: stéréochimie des protéines et des acides nucléiques.

### Rôle de la liaison H dans l'ADN:

- La molécule est formée de 2 brins enroulés l'un autour de l'autre (la célèbre double hélice), maintenus ensemble par des liaisons H qui courent , telle une fermeture éclair, au centre de l'hélice.
- lorsque les gènes sont lus, les liaisons H se défont, avant de se reformer une fois la lecture terminée.

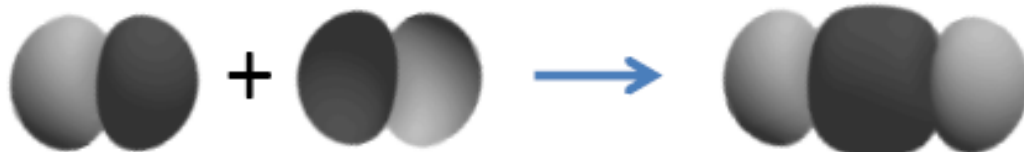


### III-Les orbitales moléculaires:

Le recouvrement de deux orbitales atomiques forme une orbitale moléculaire (OM) liante.



Recouvrement **axial** de deux OA s  
→ OM de type sigma ( $\sigma$ ). Ex : H-H



Recouvrement **axial** de deux OA p  
→ OM de type sigma ( $\sigma$ ). Ex : F-F



Recouvrement **latéral** de deux OA p  
→ OM de type pi ( $\pi$ ). Ex : N $\equiv$ N

# Prévision de la structure d'une molécule:

## Deux méthodes:

1) Méthode de Gillespie ou «VSEPR»  
(VSEPR : Valence Shell Electron Pair Repulsion)

2) Méthode de l'hybridation

***On doit arriver aux mêmes conclusions !***

# La forme des molécules theorie VSEPR

**Principe** : une molécule possédant un atome central. Un certain nombre de paires électroniques sont disposées autour de l'atome central La géométrie la plus probable de cette molécule est celle qui minimise les répulsions entre paires électroniques

On considère un atome central, A, qui contient n doublets libres E (n peut être égal à zéro) et qui est lié à m atomes X (m est égal ou supérieur à deux)

- si  $m = 1$ , on a le diatomique AX qui est nécessairement linéaire

- la formule générale est  $AX_mE_n$  et on considère seulement les cas où  $(m+n) \leq 6$  (il est très rare qu'on voit leur somme supérieure à six)

les doublets libres et liaisons adoptent les géométries suivantes autour de l'atome central:

- linéaire, si  $m + n = 2$

- trigonale plane, si  $m + n = 3$

- tétraédrique, si  $m + n = 4$

- trigonale bipyramidale, si  $m + n = 5$

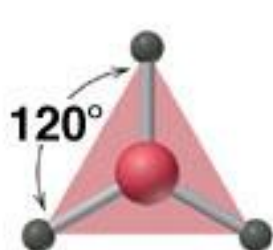
- octaédrique, si  $m + n = 6$

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

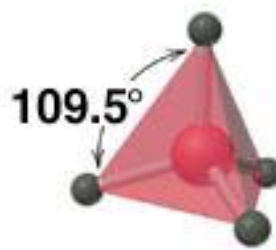
# Electron-Group Repulsions and the Five Basic Molecular Shapes



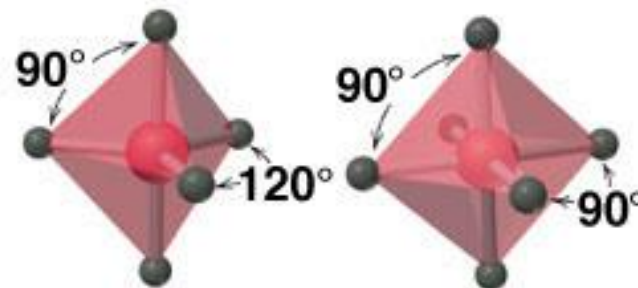
Linear



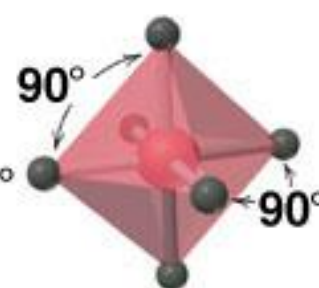
Trigonal  
planar



Tetrahedral



Trigonal  
bipyramidal

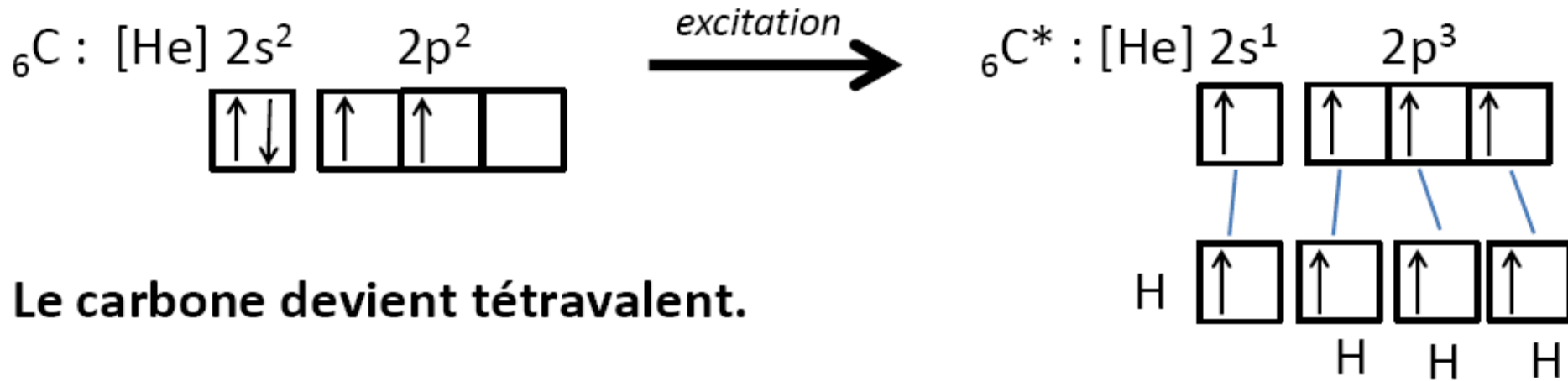


Octahedral

# Configuration électronique du carbone :



Electron Orbitals - sp & d.mp4



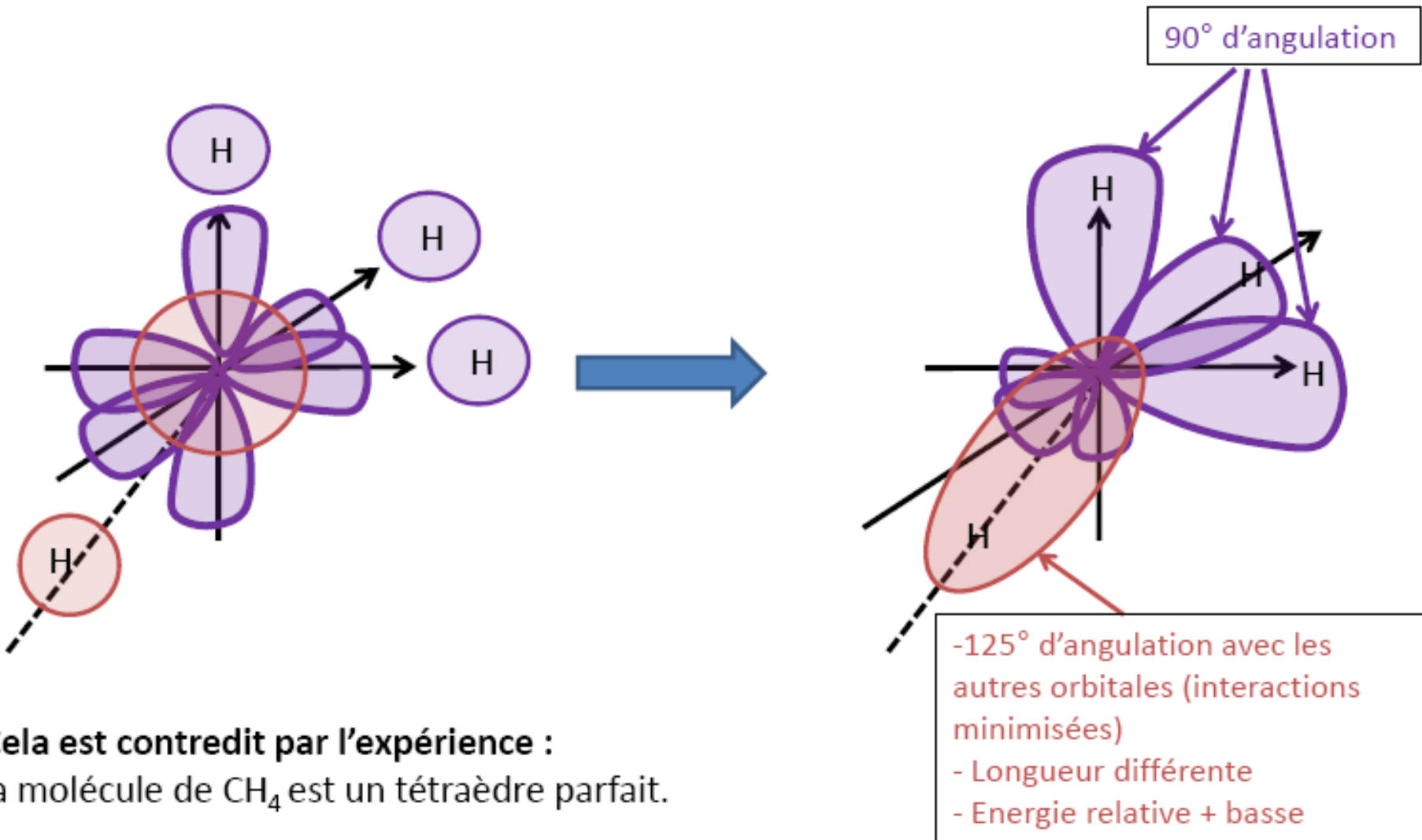
**Le carbone devient tétravalent.**

Nous avons donc 4 électrons célibataires répartis dans des orbitales d'énergies différentes:

- 1 orbitale 2s
- 3 orbitales 2p (sur les axes x, y, z)

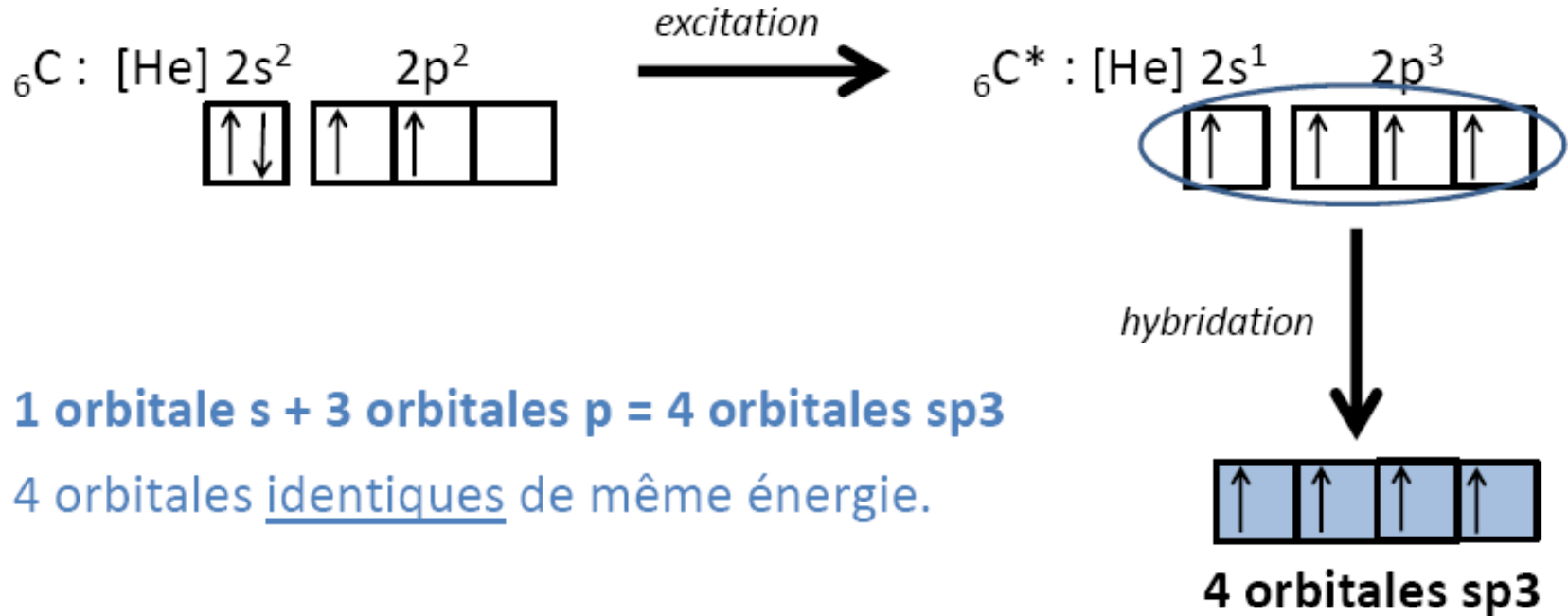


Ce que nous devrions avoir *en théorie* :



Cela ne s'explique que si nous faisons intervenir un phénomène d'**hybridation des orbitales**.

l'hybridation est la combinaison d'orbitales atomiques de la meme couche d'un atome pour former un ensemble de nouvelles orbitales atomiques, soit des orbitales hybrides



Les 4 orbitales sp<sup>3</sup> occupent le maximum d'espace et forment un tétraèdre : on retrouve les mêmes conclusions que Gillespie.

## Différents type d'hybridation :

### Attention !

On observe l'hybridation que pour les liaisons  $\sigma$ .

**JAMAIS pour les liaisons  $\pi$ !**

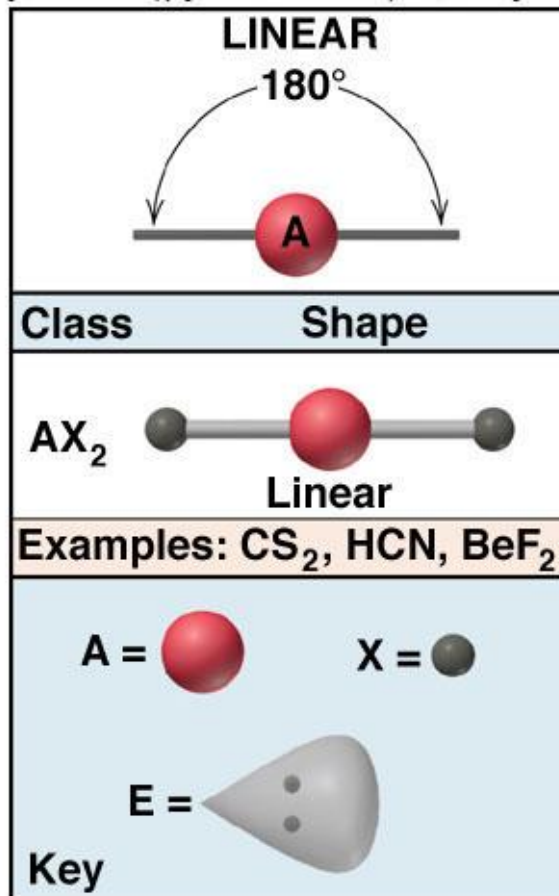
hybridation	Géométrie de base	Angle idéal
sp	Linéaire	180°
sp <sup>2</sup>	Trigonale plane	120°
sp <sup>3</sup>	Tétraédrique	109°28'
sp <sup>3</sup> d	Bipyramide à base triangulaire	90° + 120°
sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	Bipyramide à base carrée (octaèdre)	90°



# La forme linéaire

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## The Single Molecular Shape of the Linear Electron-Group Arrangement

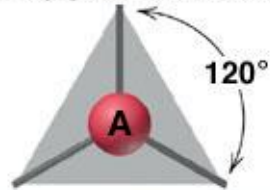

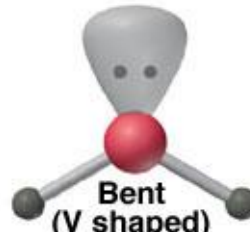


- $m + n = 2$  (et  $m$  est forcément deux pour le cas non-trivial)
- afin de minimiser la répulsion entre les deux liaisons, on les place à  $180^\circ$  l'un de l'autre

# La forme trigonale plane

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## The Two Molecular Shapes of the Trigonal Planar Electron-Group Arrangement

TRIGONAL PLANAR	
	
Class	Shape
AX <sub>3</sub>	 Trigonal planar
Examples: SO <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
AX <sub>2</sub> E	 Bent (V shaped)
Examples: SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , PbCl <sub>2</sub> , SnBr <sub>2</sub>	

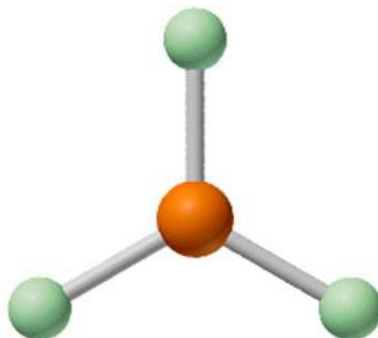
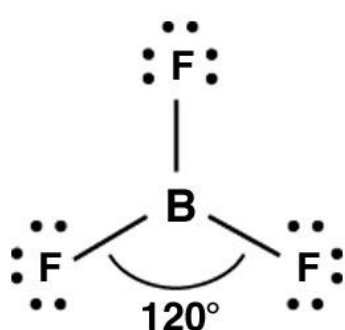
- $m + n = 3$
- afin de minimiser la répulsion entre les liaisons et les doublets libres, on les place à 120° l'un de l'autre, dans un plan

# La forme trigonale plane

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## Trigonal Planar Arrangement of $\text{BF}_3$

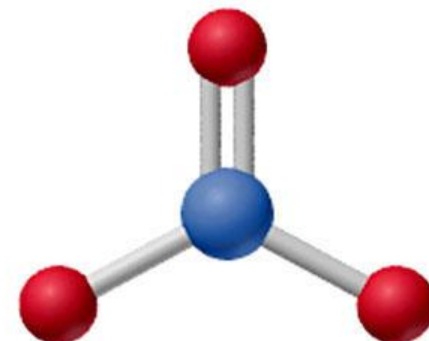
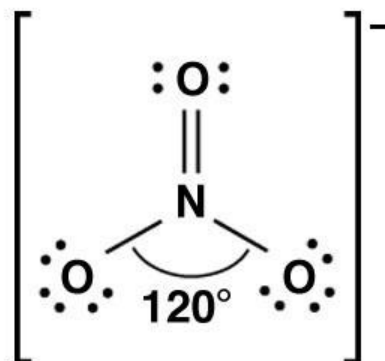
F—B—F angle is  $120^\circ$ :



Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

- dans l'ion nitrate, les trois angles sont tous  $120^\circ$  car l'effet de résonance rend les trois liaisons N-O équivalentes

## Trigonal Planar Arrangement of $\text{NO}_3^-$



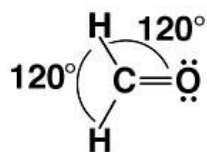
# La forme des molécules

- quand on a des liaisons différentes ou des doublets libres, la géométrie idéale est légèrement perturbée car les forces répulsives sont différentes
- en général, les forces répulsives décroissent dans l'ordre suivant:
  - répulsion doublet libre-doublet libre
  - répulsion doublet libre-doublet liant
  - répulsion doublet liant-doublet liant
- autrement dit, les doublets libres sont plus diffus que les doublets liants et demandent "plus d'espace"
  - le doublet liant est plus compact car les deux noyaux attirent ces électrons (plutôt que seulement un noyau dans le cas d'un doublet libre)
  - une liaison triple est légèrement plus diffuse qu'une liaison double qui est à son tour plus diffuse qu'une liaison simple

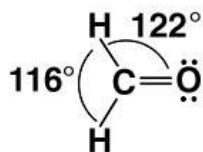
# La forme trigonale plane

Martin S. Silberberg, Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

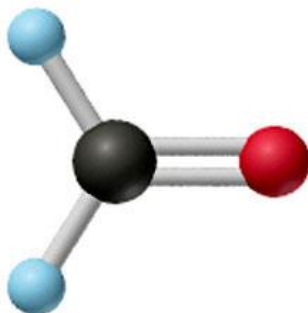
## Trigonal Planar Arrangement of $\text{CH}_2\text{O}$



ideal



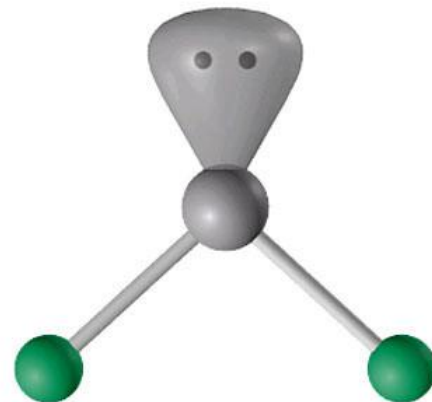
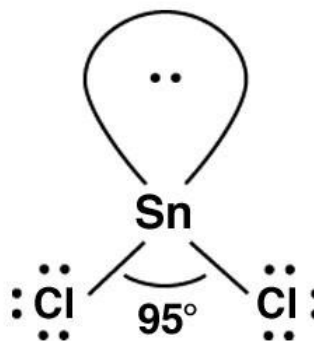
actual



- N.B. on néglige les doublets libres quand on décrit la structure d'une molécule, mais on doit tenir compte de ces doublets libres si l'on veut être capable de prédire ou comprendre la structure moléculaire

Martin S. Silberberg, Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

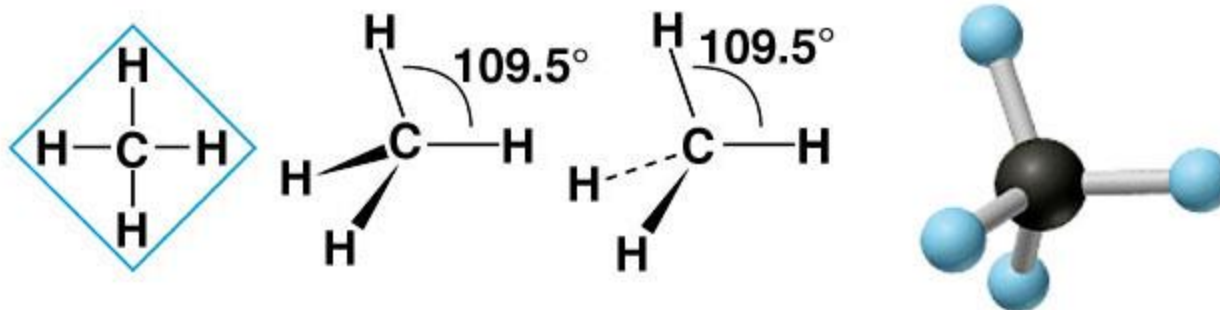
## Bent (V shaped) Arrangement of $\text{SnCl}_2$



# La forme tétraédrique

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## Tetrahedral Arrangement of Methane



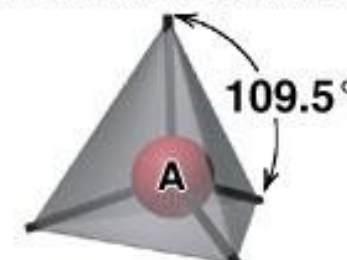


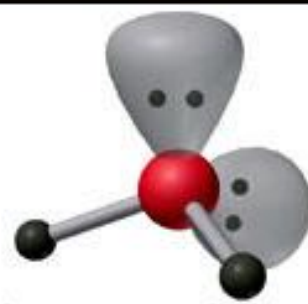
- $m + n = 4$
- afin de minimiser la répulsion entre les liaisons et les doublets libres, on les place à 109.5° l'un de l'autre, dans les coins d'un tétraèdre



# La forme tétraédrique

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

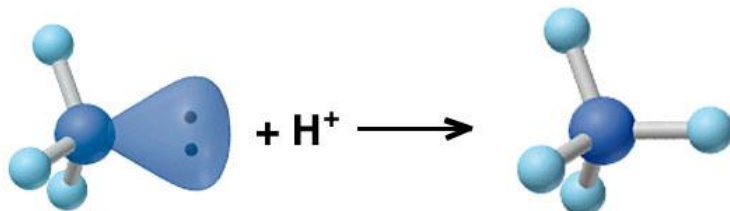
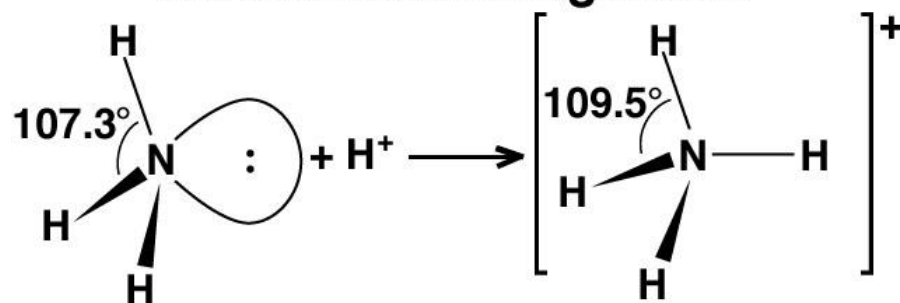
## The Three Molecular Shapes of the Tetrahedral Electron-Group Arrangement

<p><b>TETRAHEDRAL</b></p> 	
Class	Shape
$AX_4$	 Tetrahedral
Examples: $CH_4$ , $SiCl_4$ , $SO_4^{2-}$ , $ClO_4^-$	
$AX_3E$	 Trigonal pyramidal
Examples: $NH_3$ , $PF_3$ , $ClO_3$ , $H_3O^+$	
$AX_2E_2$	 Bent (V shaped)
Examples: $H_2O$ , $OF_2$ , $SCl_2$	

# La forme tétraédrique

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

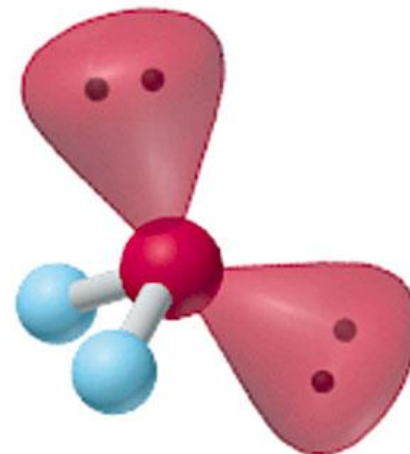
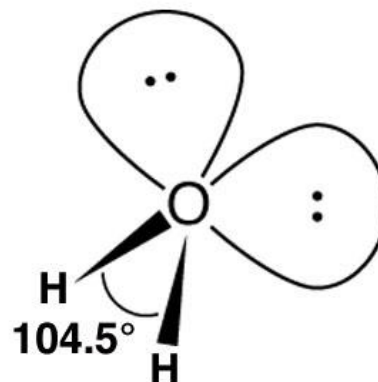
## Trigonal Pyramidal Shape of Tetrahedral Arrangement



Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

- dans l'ammoniaque et l'eau, les angles sont plus petits que  $109.5^\circ$  afin d'accommoder les doublets libres diffus

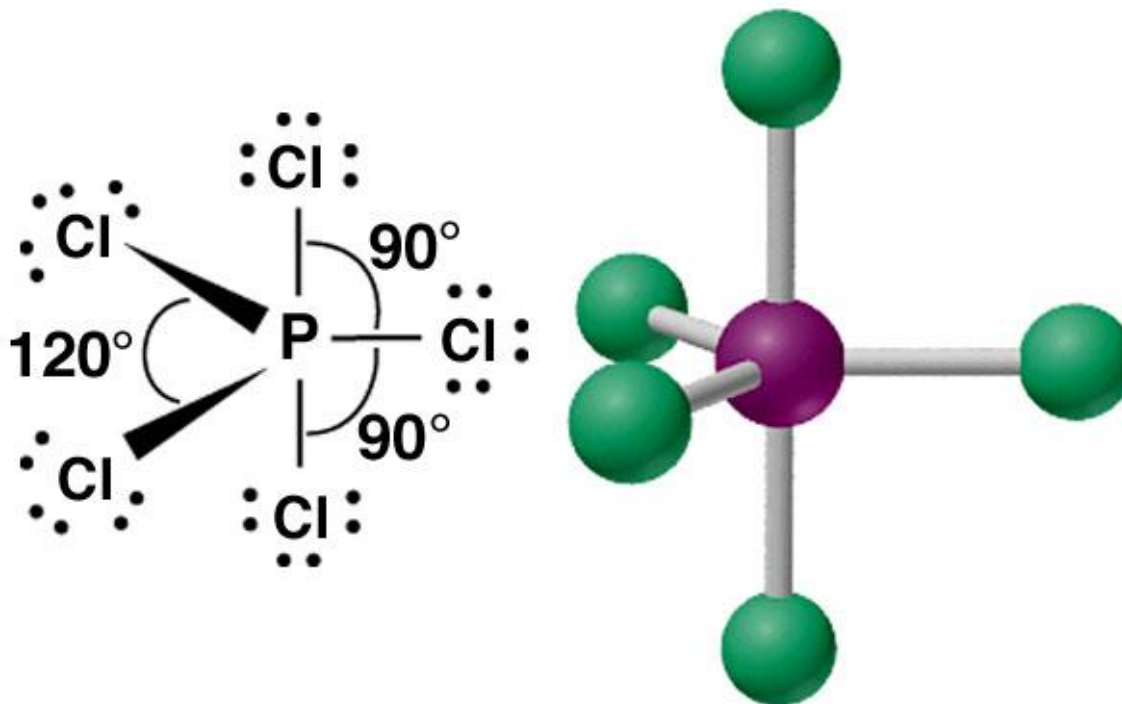
## Bent or V Shaped Tetrahedral Arrangement



# La forme trigonale bipyramidale

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## Trigonal Bipyramidal Arrangement of $\text{PCl}_5$

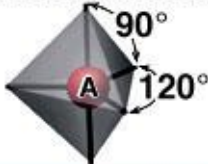

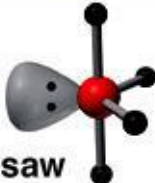


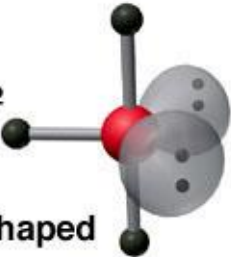
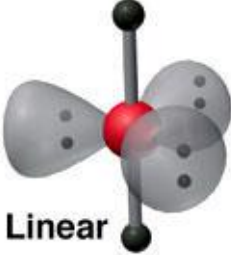
- $m + n = 5$
- afin de minimiser la répulsion entre les liaisons et les doublets libres, on adopte la forme trigonale bipyramidale
- il y a deux types distincts de positions, soient les deux positions axiales et les trois positions équatoriales

# La forme trigonale bipyramidale

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## The Four Molecular Shapes of the Trigonal Bipyramidal Electron-Group Arrangement

TRIGONAL BIPYRAMIDAL	
	
Class	Shape
$AX_5$ Trigonal bipyramidal	
Examples: $PF_5$ , $AsF_5$ , $SOF_4$	
$AX_4E$ Seesaw	
Examples: $SF_4$ , $XeO_2F_2$ , $IF_4^+$ , $IO_2F_2^-$	

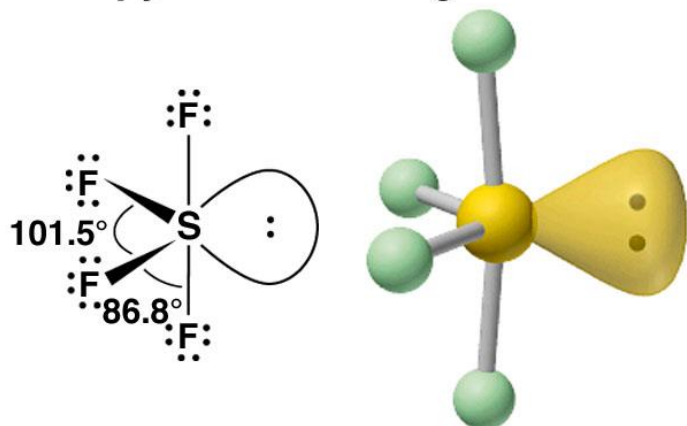
$AX_3E_2$ T-shaped	
Examples: $ClF_3$ , $BrF_3$	
$AX_2E_3$ Linear	
Examples: $XeF_2$ , $I_3^-$ , $IF_2^-$	

- les angles entre deux positions équatoriales sont de  $120^\circ$
- les angles entre une position axiale et une position équatoriale sont de  $90^\circ$
- un doublet libre préfère occuper une position équatoriale

# La forme trigonale bipyramidale

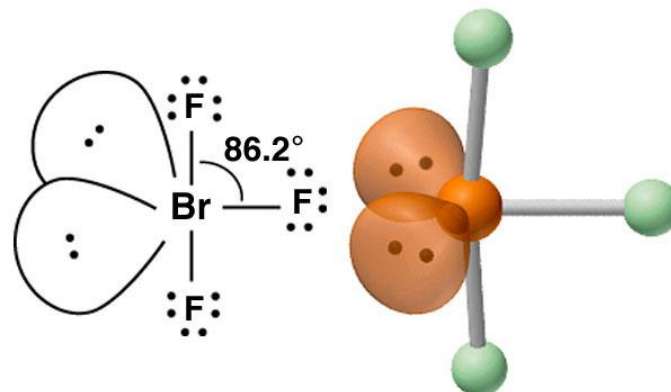
Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## Seesaw Shape of Trigonal Bipyramidal Arrangement



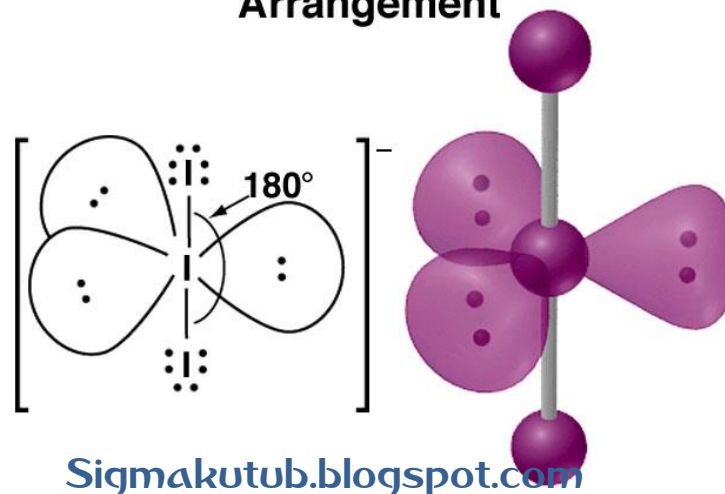
Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## T Shape of Trigonal Bipyramidal Arrangement



Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

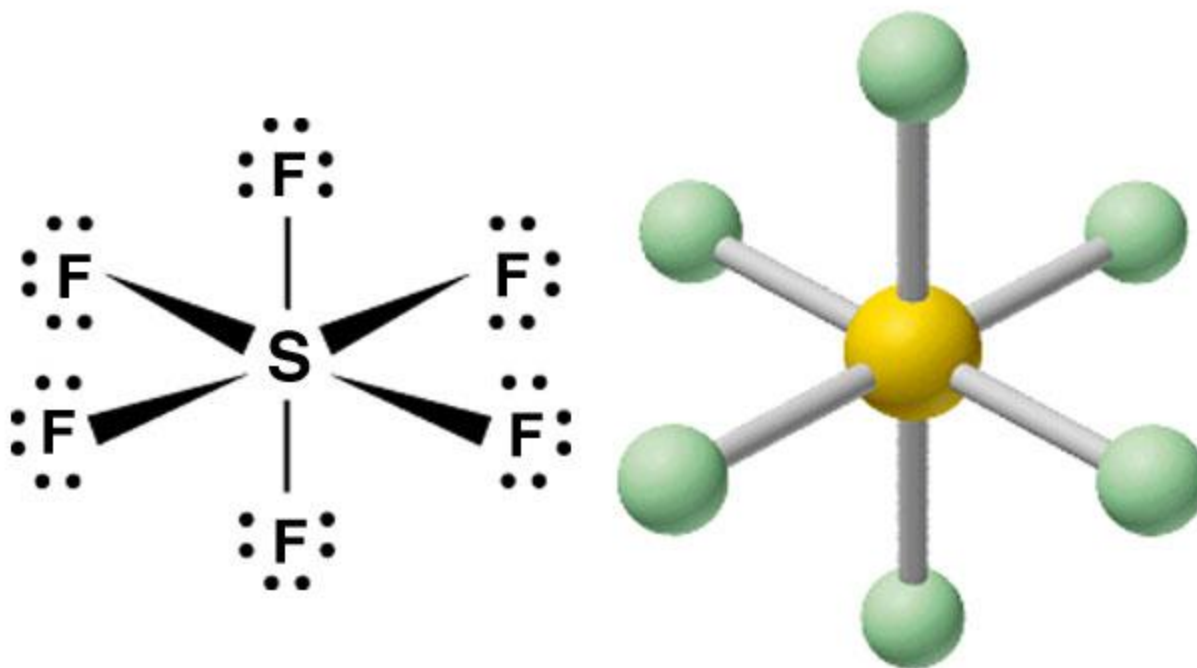
## Linear Shape of Trigonal Bipyramidal Arrangement



# La forme octaédrique

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## Octahedral Arrangement of SF<sub>6</sub>



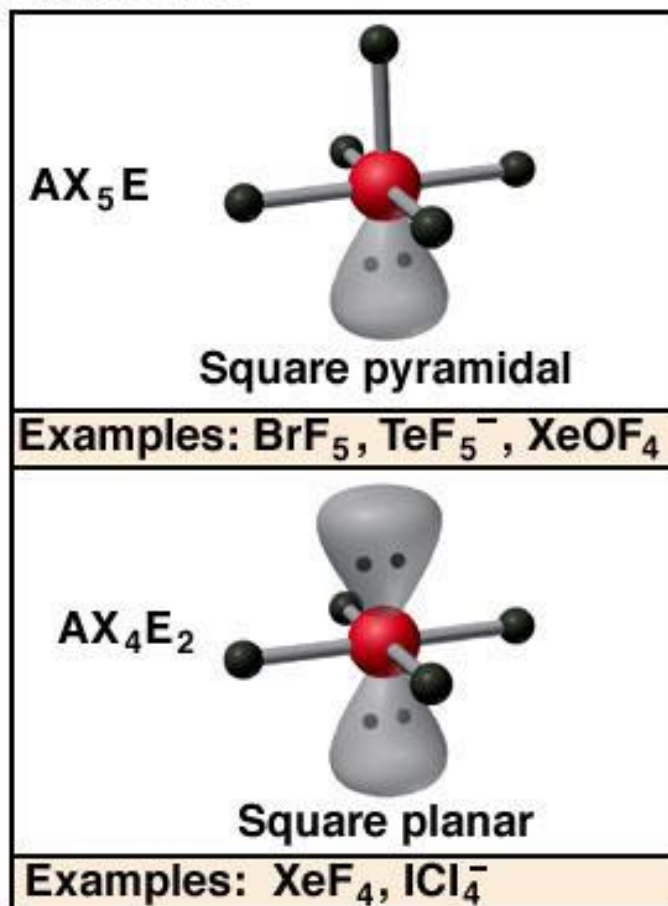
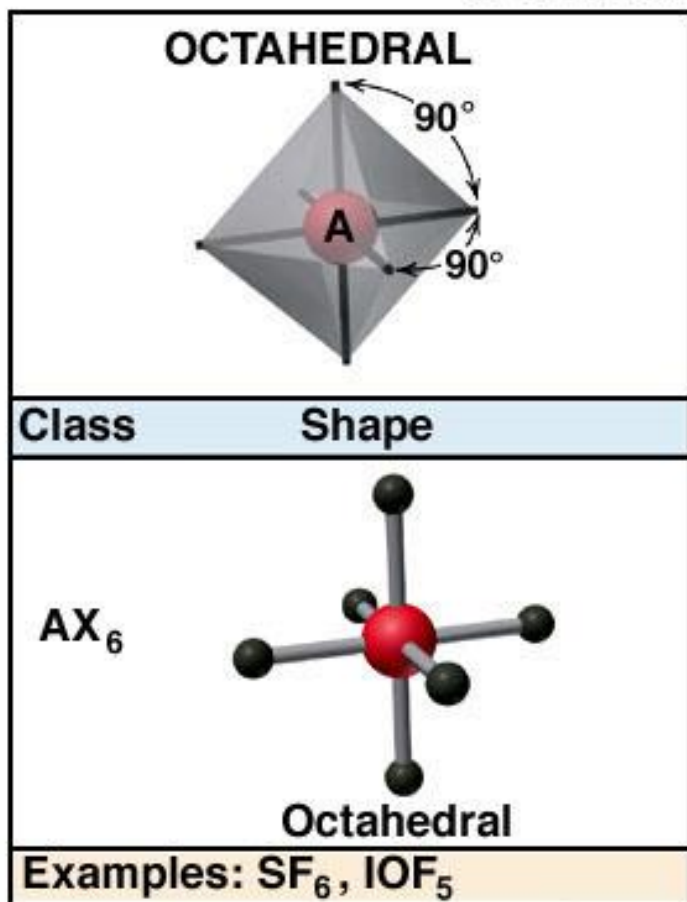
- $m + n = 6$
- afin de minimiser la répulsion entre les liaisons et les doublets libres, on les place à 90° l'un de l'autre dans les coins d'un octaèdre



# La forme octaédrique

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

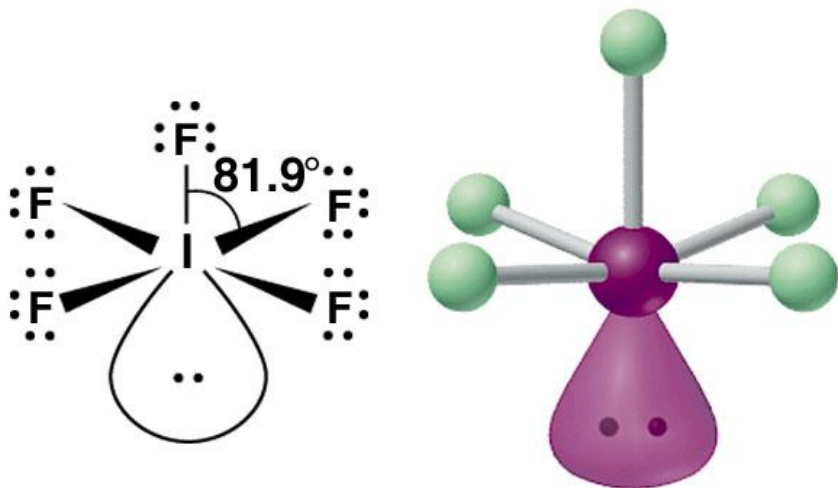
## The Three Molecular Shapes of the Octahedral Electron-Group Arrangement



# La forme octaédrique

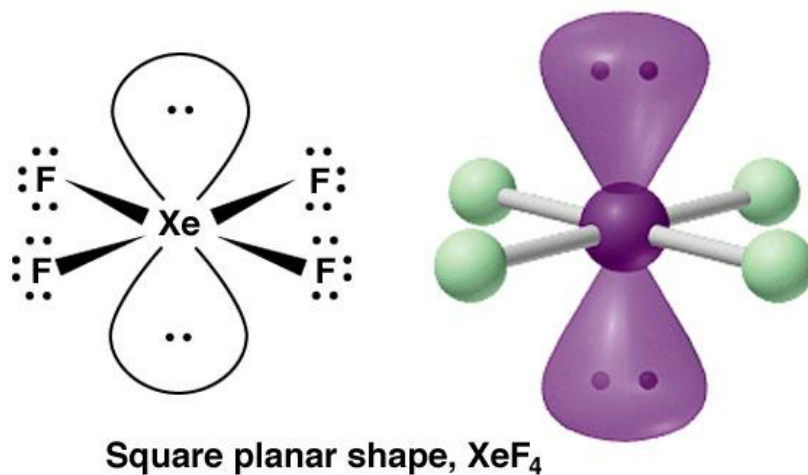
Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## Square Pyramidal Shape of Octahedral Arrangement



Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## Square Planar Shape of Octahedral Arrangement



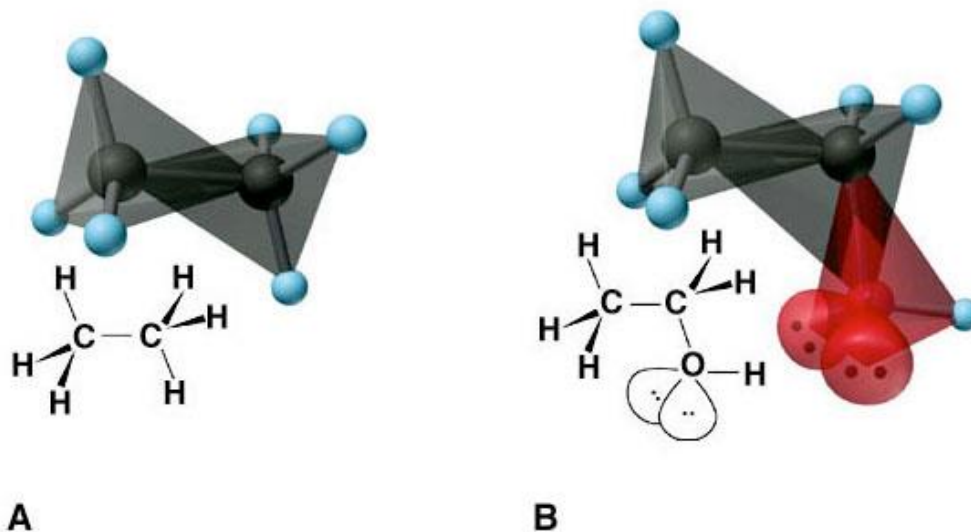
Square planar shape,  $\text{XeF}_4$



# La forme des molécules qui ont plus d'un atome central

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## The Tetrahedral Centers of Ethane and of Ethanol



- un atome central est un atome qui n'est pas situé à une extrémité d'une molécule polyatomique
- pour une molécule avec plus d'un atome central, on décrit la géométrie autour de chaque atome, un après l'autre, utilisant les mêmes principes que lorsqu'on avait seulement un seul atome central

# Les règles à suivre pour appliquer le modèle VSEPR

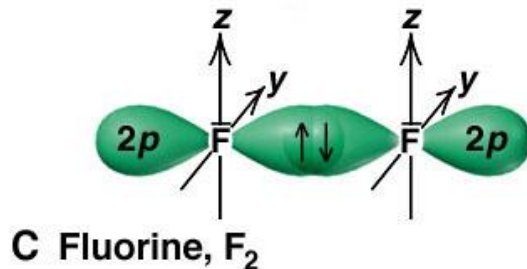
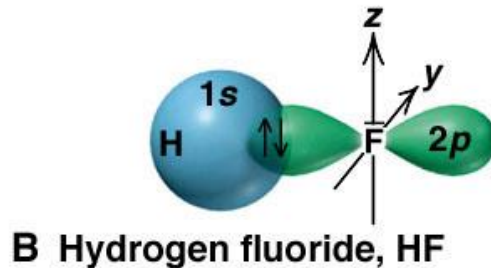
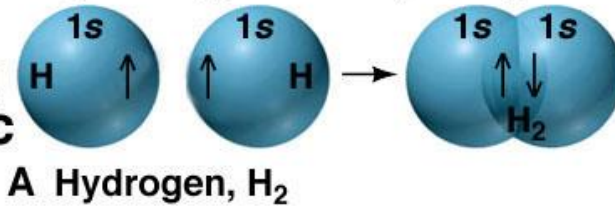
- écrire la structure de Lewis de la molécule, tenant compte des doublets d'électrons qui entourent l'atome central (les doublets libres sur un atome terminal n'influencent pas la géométrie)
- compter les liaisons ( $m$ ) et les doublets libres ( $n$ ) autour de l'atome central
  - considérer les liaisons doubles et triples comme des liaisons simples
- une fois  $(m+n)$  déterminée, baser la forme moléculaire sur la forme linéaire si  $(m+n)=2$ , la forme trigonale si  $(m+n)=3$ , la forme tétraédrique si  $(m+n)=4$ , ....
- si on a des doublets libres, les placer dans des positions afin de minimiser les répulsions entre les doublets libres et les autres doublets (ex.; une position équatoriale dans la bipyramide trigonale)
- N.B. il est impossible de prédire exactement les angles des liaisons si on a un ou plusieurs doublets libres ou des liaisons qui ne sont pas toutes identiques

- Dessinez les structures 3D de
  - $\text{SF}_4$  (S est l'atome centrale)
  - $\text{IF}_4^+$
  - $\text{IF}_4^-$
  - $\text{IF}_2^+$
  - $\text{IF}_2^-$

# Le modèle de la liaison de valence

Martin S. Silberberg, Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## Orbital Overlap and Spin Pairing in Three Diatomic Molecules

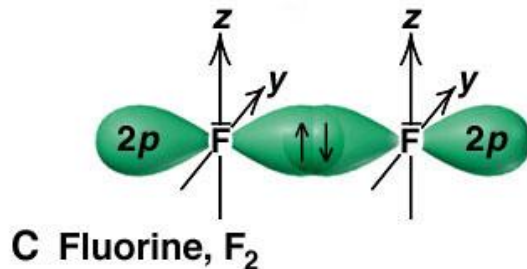
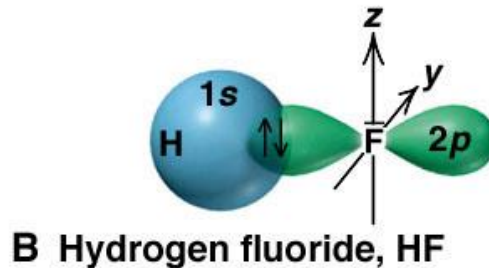
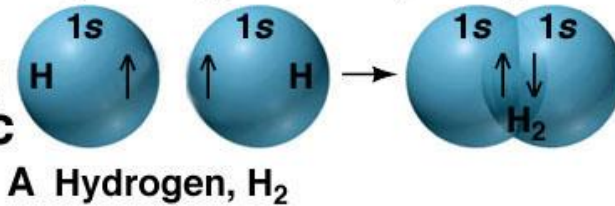


- les structures de Lewis ne peuvent pas expliquer les forces/longueurs relatives des liaisons covalentes (chaque liaison est tout simplement deux électrons partagés entre deux atomes)
- pour aller au-delà de la théorie de Lewis, on utilise le modèle de la liaison de valence (modèle LV)
- le modèle LV décrit la liaison covalente comme le recouvrement d'orbitales atomiques et les deux électrons (de spins opposés) se situent surtout dans cette région de recouvrement

# Le modèle de la liaison de valence

Martin S. Silberberg, Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## Orbital Overlap and Spin Pairing in Three Diatomic Molecules



- pour le  $H_2$ , on a le recouvrement de deux orbitales  $1s$ , une de chaque H
- pour le HF, on a le recouvrement d'une orbitale  $1s$  sur l'H et d'une orbitale  $2p$  sur le F
- pour le  $F_2$ , on a le recouvrement de deux orbitales  $2p$ , une de chaque F
- la force et la longueur d'une liaison covalente dépendent de la nature des orbitales qui se recouvrent

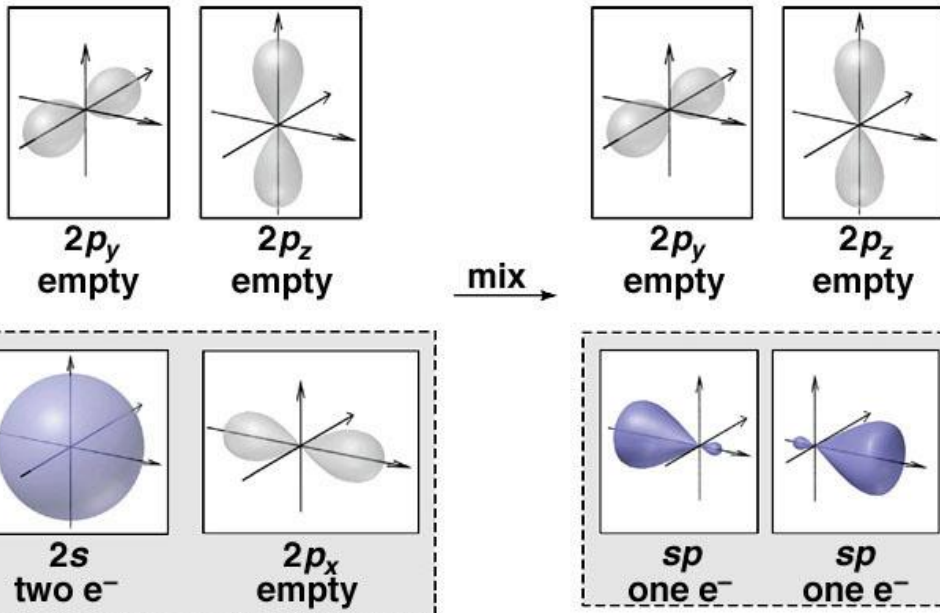
# L'hybridation

- expérimentalement, on observe que les quatre liaisons dans le méthane ( $\text{CH}_4$ ) sont équivalentes et qu'elles pointent aux quatre coins d'un tétraèdre
  - ceci ne correspond pas à la notion qu'on a d'une orbitale 2s et de trois orbitales 2p sur le C car on s'attendrait à avoir une liaison différente (celle qui implique l'orbitale 2s du C) parmi les quatre
  - également, on voudrait avoir des orbitales qui pointent aux quatre coins d'un tétraèdre plutôt que selon les axes x, y, et z
  - on utilise le concept d'hybridation pour expliquer la géométrie tétraédrique autour du C
- l'hybridation est la combinaison d'orbitales atomiques d'un atome pour former un ensemble de nouvelles orbitales atomiques, soit des orbitales hybrides
- dans le modèle LV, les orbitales hybrides, qui sont des orbitales atomiques obtenues quand deux ou plusieurs orbitales non-équivalentes d'un même atome se combinent, servent à la formation de liaisons covalentes

# L'hybridation sp

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## Orbital Box Diagram with Orbital Contours

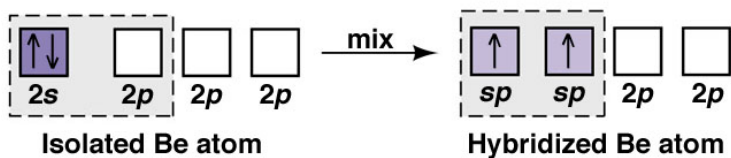


- l'hybridation sp est utilisée pour décrire les liaisons covalentes autour de l'atome central dans une molécule linéaire
- une excitation d'un électron de l'orbitale s à une orbitale p est nécessaire afin qu'on puisse, dans chaque liaison, coupler un électron de l'atome central avec un électron de l'atome terminal
- cette dépense d'énergie est compensée par l'énergie libérée lors de la formation des deux liaisons

# L'hybridation sp

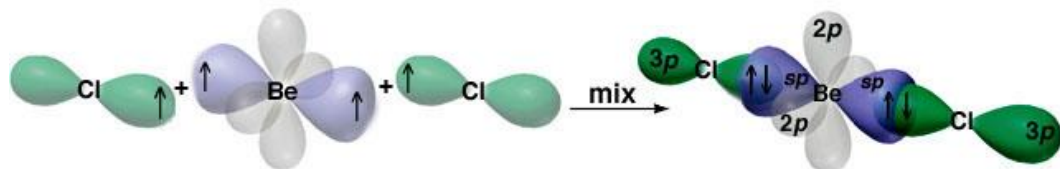
Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## Orbital Box Diagram for Hybridization in Be



Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## The $sp$ Hybrid Orbitals in Gaseous $\text{BeCl}_2$

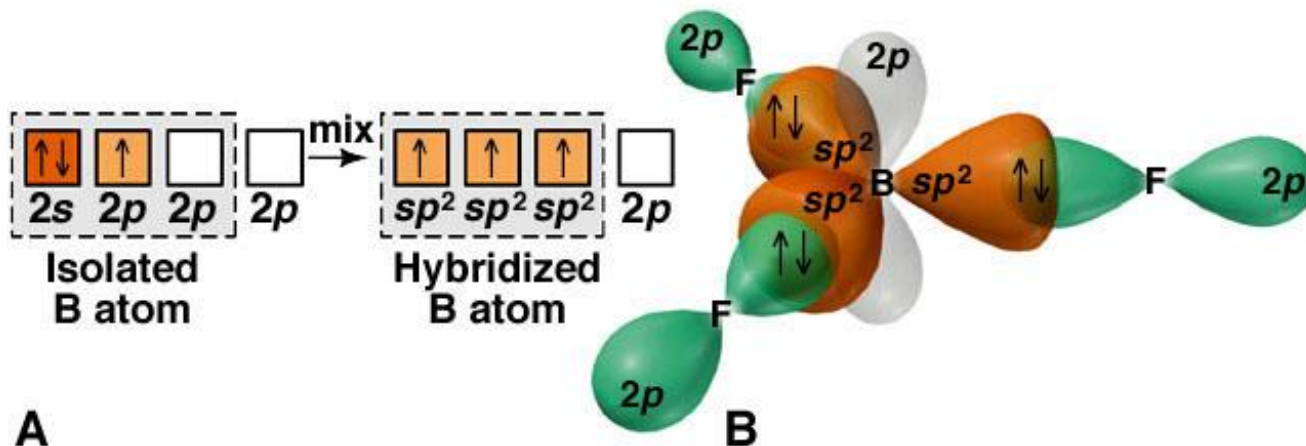




# L'hybridation $sp^2$

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## The $sp^2$ Hybrid Orbitals in $\text{BF}_3$

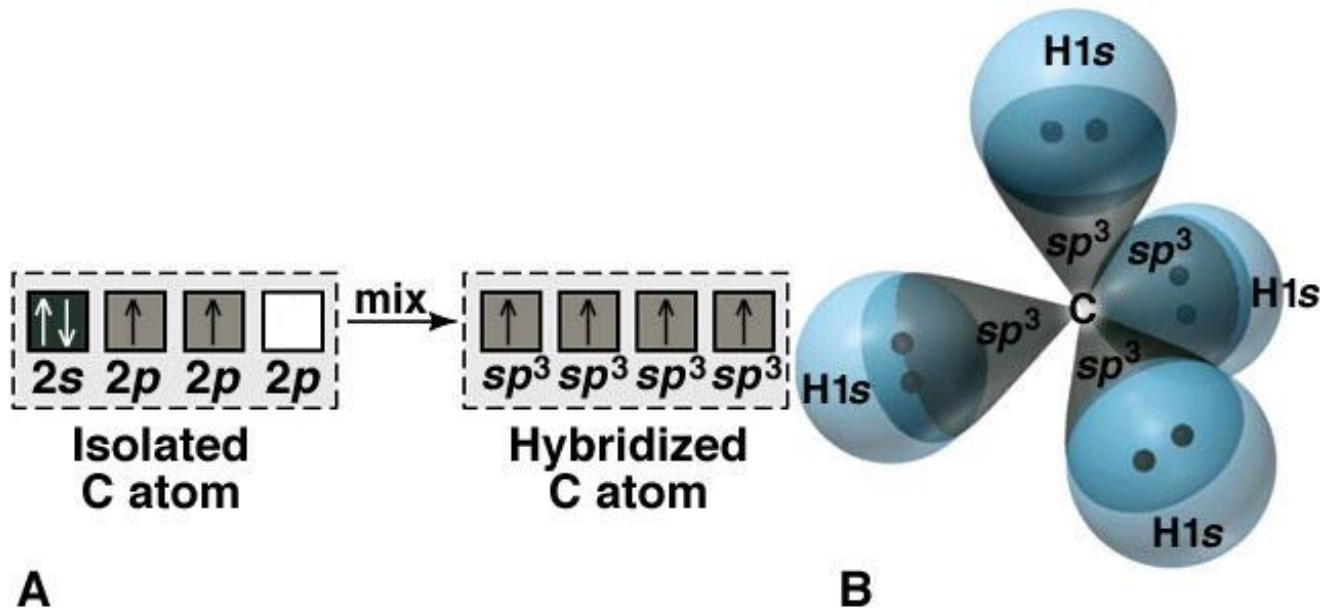


- l'hybridation  $sp^2$  est utilisée pour décrire les liaisons covalentes autour de l'atome central dans une molécule trigonale plane
- pour former trois liaisons, on doit exciter un électron de l'orbitale s à une orbitale p vide

# L'hybridation $sp^3$

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## The $sp^3$ Hybrid Orbitals in $\text{CH}_4$

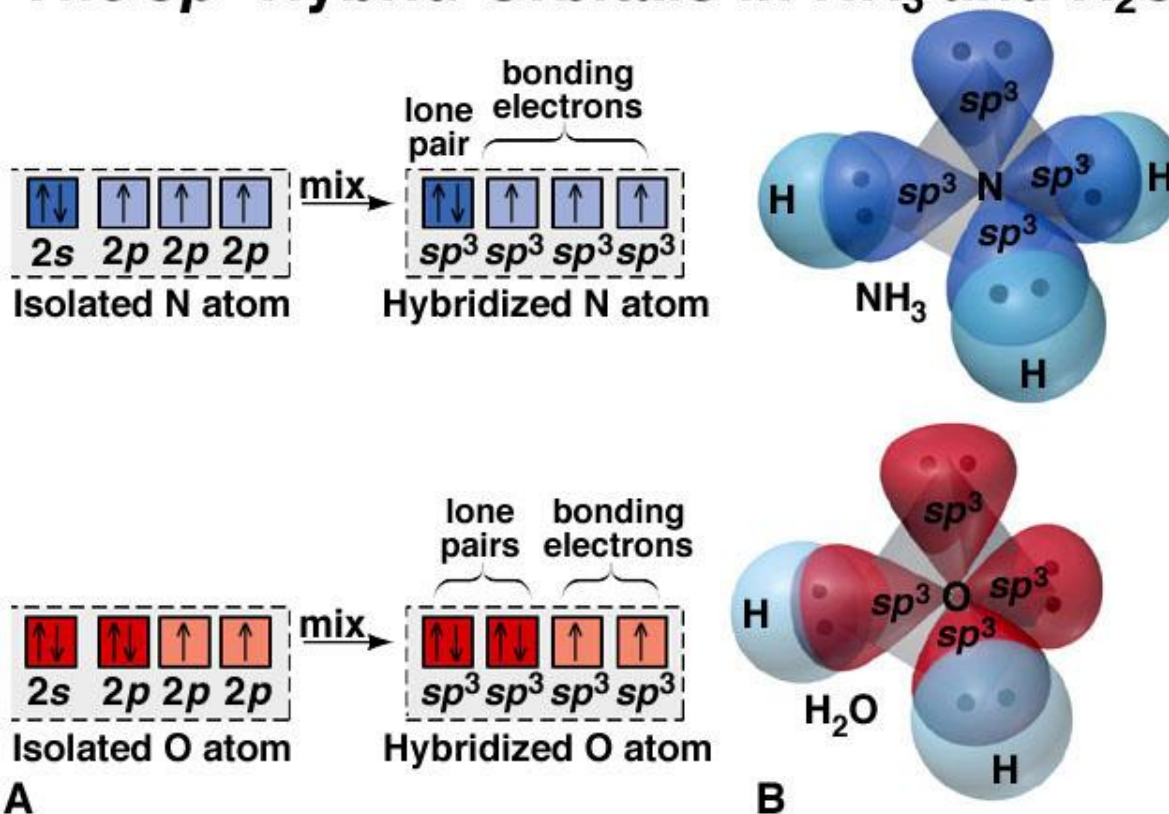


- l'hybridation  $sp^3$  est utilisée pour décrire les liaisons covalentes autour de l'atome central dans une molécule tétraédrique
- pour former quatre liaisons, on doit exciter un électron de l'orbitale  $s$  à une orbitale  $p$  vide

# L'hybridation $sp^3$

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## The $sp^3$ Hybrid Orbitals in $\text{NH}_3$ and $\text{H}_2\text{O}$

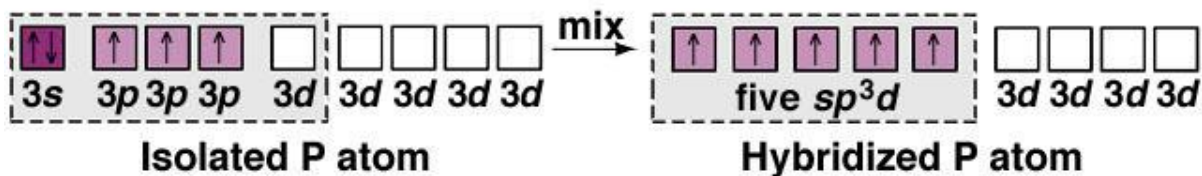


- dans des molécules comme l'ammoniac et l'eau, on peut dire que les atomes N et O sont hybridés  $sp^3$  et que les doublets libres sont des orbitales hybrides  $sp^3$  doublement occupées (et qui ne peuvent donc pas former des liaisons covalentes)

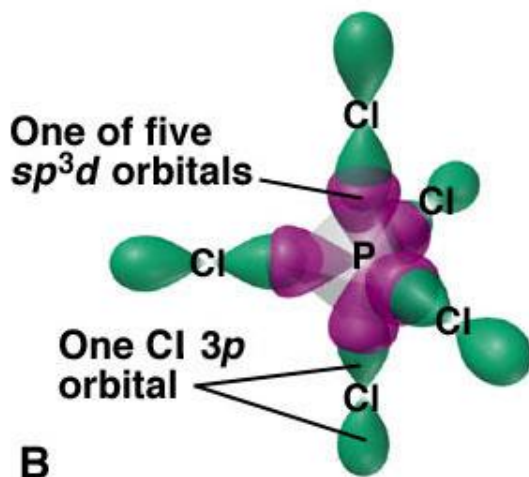
# L'hybridation $sp^3d$

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## The $sp^3d$ Hybrid Orbitals in $PCl_5$



A



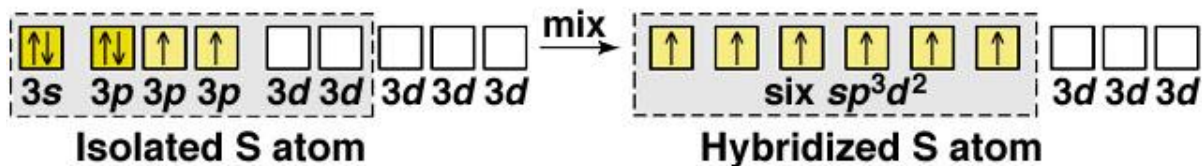
B

- l'hybridation  $sp^3d$  est utilisée pour décrire les liaisons covalentes autour de l'atome central dans une molécule trigonale bipyramidale
- pour former cinq liaisons, on doit exciter un électron de l'orbitale s à une orbitale d vide

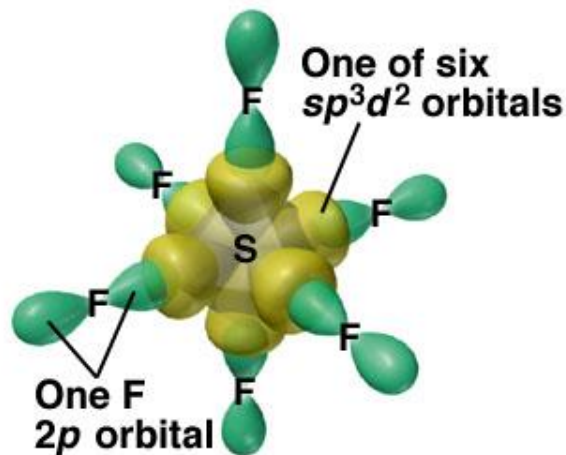
# L'hybridation $sp^3d^2$

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

## The $sp^3d^2$ Hybrid Orbitals in $SF_6$



A



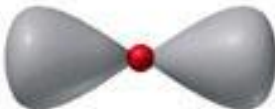




B

- l'hybridation  $sp^3d^2$  est utilisée pour décrire les liaisons covalentes autour de l'atome central dans une molécule octaédrique
- pour former six liaisons, on doit exciter un électron de l'orbitale s à une orbitale d vide et un électron de l'orbitale p à une orbitale d vide

# L'hybridation

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

**Table 11.1** Composition and Orientation of Hybrid Orbitals

	Linear	Trigonal Planar	Tetrahedral	Trigonal Bipyramidal	Octahedral
Atomic orbitals mixed	one $s$ one $p$	one $s$ two $p$	one $s$ three $p$	one $s$ three $p$ one $d$	one $s$ three $p$ two $d$
Hybrid orbitals formed	two $sp$	three $sp^2$	four $sp^3$	five $sp^3d$	six $sp^3d^2$
Unhybridized orbitals remaining	two $p$	one $p$	none	four $d$	three $d$
Orientation					

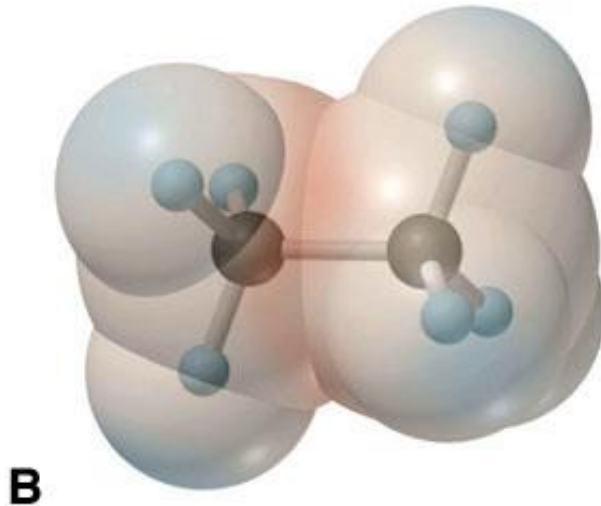
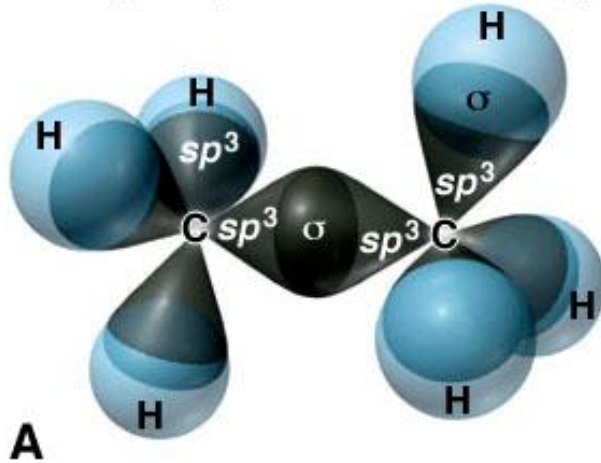


# L'hybridation

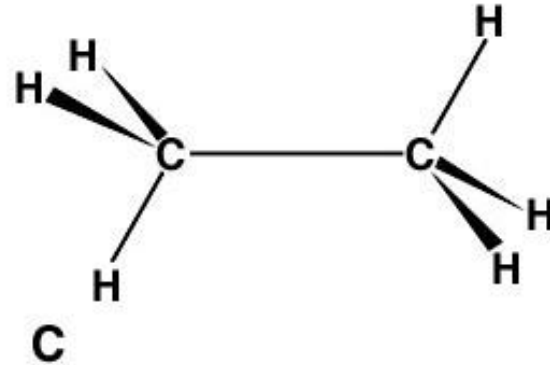
- le concept d'hybridation est utilisé pour expliquer les géométries observées, i.e., on n'utilise pas l'hybridation pour prédire une géométrie
- le concept d'hybridation ne s'applique pas aux atomes isolés (on l'utilise pour expliquer le schéma des liaisons dans une molécule)
- l'hybridation est la combinaison d'au moins deux orbitales atomiques non-équivalentes et les orbitales hybrides produites sont très différentes des orbitales atomiques pures
- le nombre d'orbitales hybrides formées est égal au nombre d'orbitales atomiques pures qui participent à l'hybridation
- l'hybridation nécessite un apport d'énergie qui est compensé par l'énergie libérée durant la formation des liaisons
- les liaisons covalentes dans les molécules polyatomiques sont formées par le recouvrement d'orbitales hybrides ou d'orbitales hybrides et d'orbitales non hybrides (les liaisons obtenues suite à l'hybridation ne s'écartent pas du modèle de la liaison de valence)

# L'hybridation

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.



## The $\sigma$ Bonds in Ethane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )



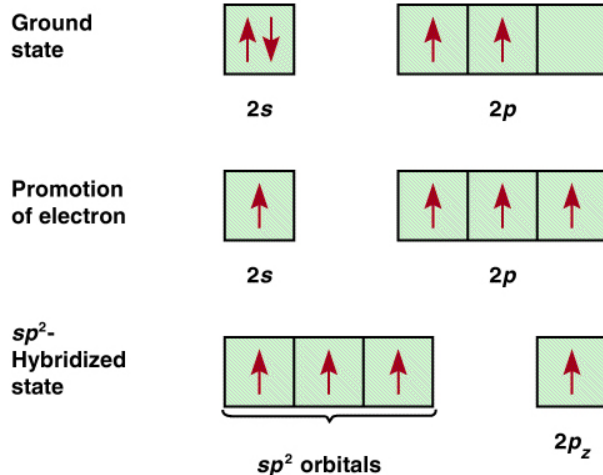
- dans une molécule avec plus de un atome central, l'hybridation peut être utilisée pour décrire les liaisons autour de chaque atome central



# L'hybridation dans les molécules qui contiennent des liaisons doubles et triples

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## **$sp^2$ Hybridization of a Carbon Atom**



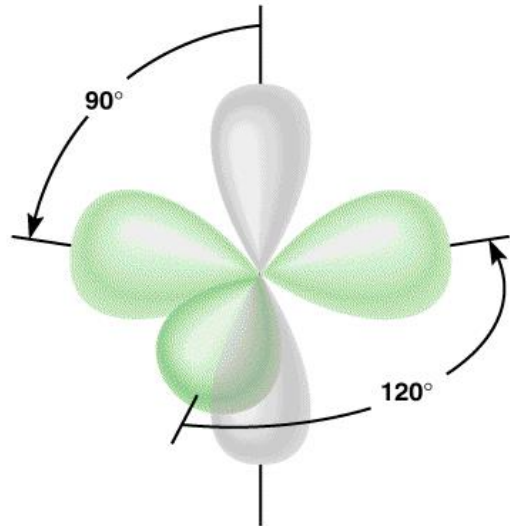
- le concept d'hybridation est également utile dans le cas des molécules qui ont des liaisons doubles et triples
- prenant l'éthylène ( $C_2H_4$ ) comme exemple:
  - on a une liaison double entre les deux carbones
  - chaque carbone est impliqué dans trois liaisons et possède aucun doublet libre
  - la structure autour de chaque carbone est donc trigonale plane
  - l'hybridation de chaque carbone est donc  $sp^2$
  - un électron se situe dans chaque orbitale hybride  $sp^2$  et l'orbitale p pure ( $2p_z$  dans notre figure)

# L'hybridation dans les molécules qui contiennent des liaisons doubles et triples

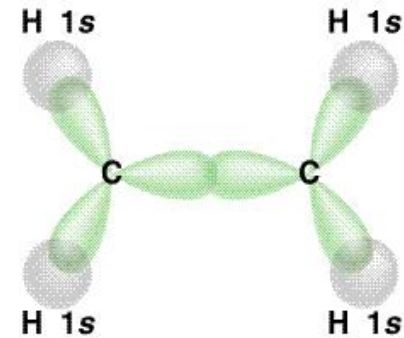
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

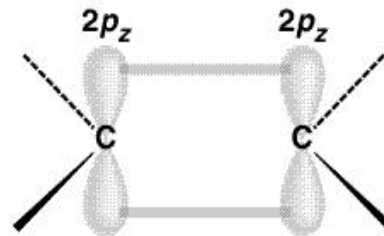
## $2p_z$ Orbital Is Perpendicular to the Plane of the Hybrid Orbitals



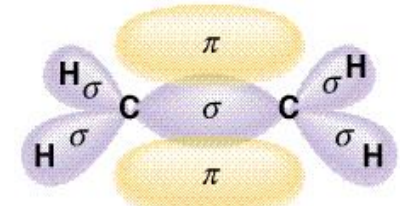
## Bonding in Ethylene



(a)



(b)



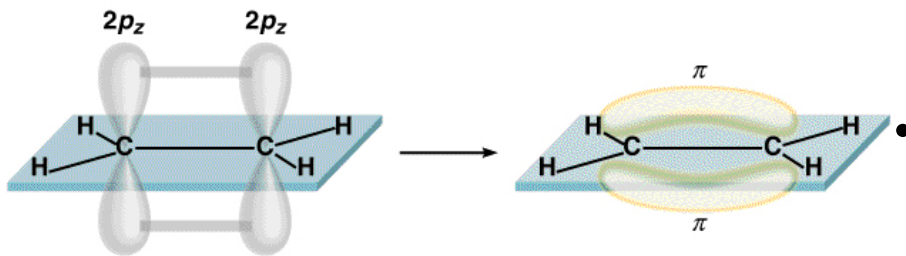
(c)

- les trois orbitales  $sp^2$  de chaque carbone forment une liaison C-C et quatre liaisons C-H
- les orbitales  $2p_z$  se recouvrent dans une façon latérale afin de former une deuxième liaison C-C

# L'hybridation dans les molécules qui contiennent des liaisons doubles et triples

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Pi Bond Formation in the Ethylene Molecule

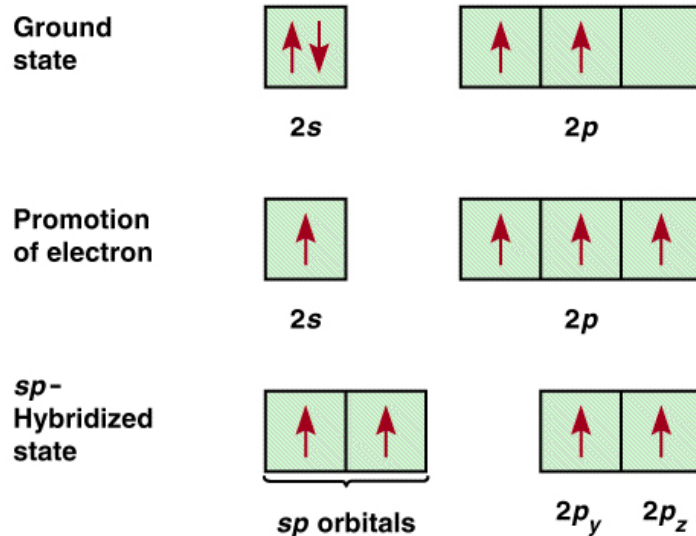


- une liaison  $\sigma$  est une liaison covalente formée par le recouvrement des extrémités des orbitales
  - le nuage électronique se concentre entre les noyaux des atomes liés
  - les liaisons formées par les orbitales hybrides  $sp^2$  sont des liaisons  $\sigma$
- une liaison  $\pi$  est une liaison covalente formée par le recouvrement latéral des orbitales
  - le nuage électronique se concentre au-dessus et au-dessous du plan dans lequel se trouve les noyaux des atomes qui sont liés
  - la liaison formée par les orbitales  $2p_z$  est une liaison  $\pi$

# L'hybridation dans les molécules qui contiennent des liaisons doubles et triples

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## ***sp* Hybridization of a Carbon Atom**

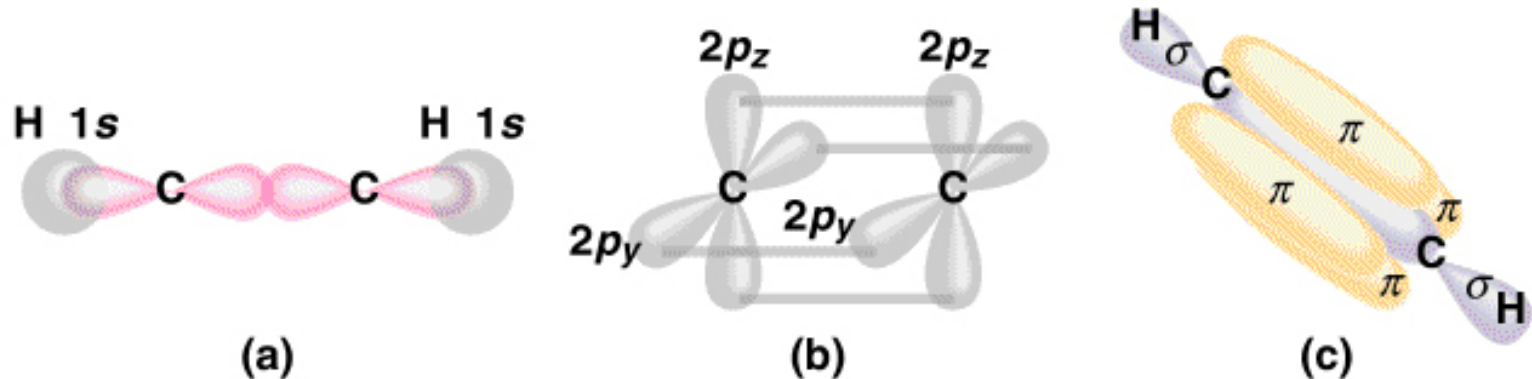


- la structure de Lewis pour l'acétylène ( $C_2H_2$ ) indique qu'il y a une liaison triple entre les deux carbones
  - chaque carbone est impliqué dans deux liaisons et ne possède pas de doublets libres
  - la structure autour de chaque carbone est donc linéaire
  - l'hybridation de chaque carbone est donc *sp*
  - un électron se situe dans chaque orbitale hybride *sp* et dans chaque orbitale *p* pure ( $2p_y$  et  $2p_z$  dans notre exemple)

# L'hybridation dans les molécules qui contiennent des liaisons doubles et triples

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

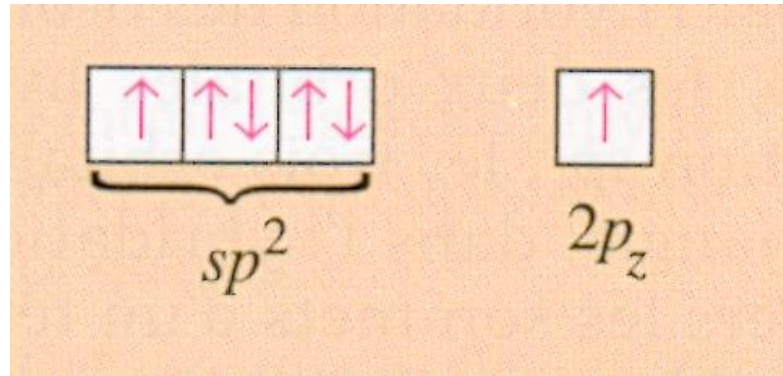
## Bonding in Acetylene



- les orbitales hybrides  $sp$  forment une liaison  $\sigma$  C-C et deux liaisons  $\sigma$  C-H
- les orbitales  $2p_y$  et  $2p_z$  forment deux liaisons  $\pi$  entre les deux carbones

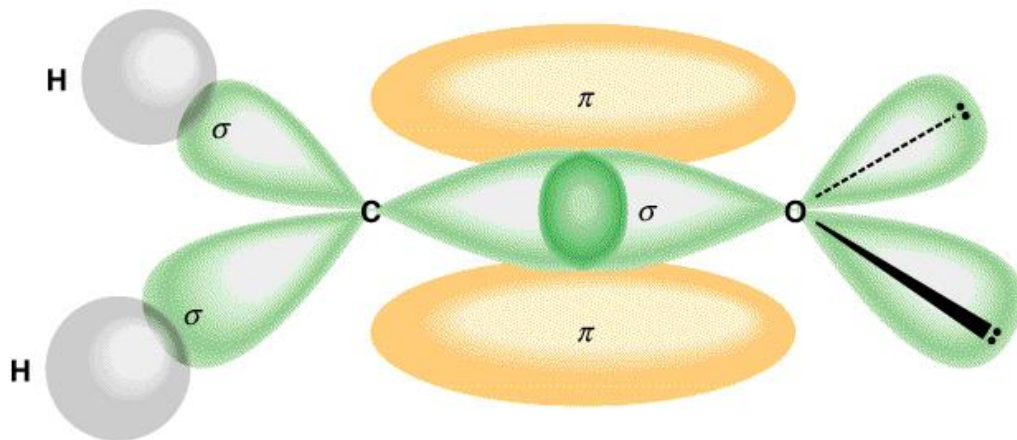
# L'hybridation dans les molécules qui contiennent des liaisons doubles et triples

O:



Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Bonding in the Formaldehyde Molecule



- les principes qu'on a vu pour les liaisons doubles et triples entre deux atomes de carbone s'applique aussi aux liaisons doubles et triples entre deux atomes d'éléments différents
- dans le formaldéhyde ( $\text{H}_2\text{CO}$ ), le carbone et l'oxygène sont hybridés  $sp^2$ 
  - parce que l'oxygène a six électrons de valence, deux des trois orbitales hybrides  $sp^2$  sont déjà remplies avec deux électrons (elles deviennent donc des doublets libres)